

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**Departamento de Ingeniería Química**



**EXTRACCIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS  
DE FRACCIONES DE PETRÓLEO UTILIZANDO  
MEZCLAS DE LÍQUIDOS IÓNICOS COMO  
DISOLVENTE**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR**

**Silvia García Sánchez**

Bajo la dirección de los doctores

Julián García González  
José Santiago Torrecilla Velasco

**Madrid, 2012**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
Facultad de Ciencias Químicas  
Departamento de Ingeniería Química



Extracción de hidrocarburos aromáticos de fracciones de petróleo  
utilizando mezclas de líquidos iónicos como disolvente

---

Memoria presentada por SILVIA GARCÍA  
SÁNCHEZ para optar al grado de Doctor  
por la Universidad Complutense de  
Madrid en el Programa de Doctorado de  
Ingeniería Química.

Madrid, 2012.



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
Facultad de Ciencias Químicas  
Departamento de Ingeniería Química



Extracción de hidrocarburos aromáticos de fracciones de petróleo  
utilizando mezclas de líquidos iónicos como disolvente

---

Directores:

Dr. D. Julián García González

Dr. D. José Santiago Torrecilla Velasco



D. Julián García González y D. José Santiago Torrecilla Velasco, Profesores Titulares en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid,

CERTIFICAN: que este trabajo de investigación titulado *“Extracción de hidrocarburos aromáticos de fracciones de petróleo utilizando mezclas de líquidos iónicos como disolventes”* constituye la memoria que presenta Silvia García Sánchez para optar al grado de Doctor y que ha sido realizada en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense bajo su dirección.

Y para que conste a los efectos oportunos, firman el presente certificado en Madrid a 30 de noviembre de 2011.

Julián García González

José Santiago Torrecilla Velasco



## ***Agradecimientos***

*En primer lugar, quisiera agradecer a mis directores de Tesis, los profesores Julián García González y José Santiago Torrecilla Velasco todo el apoyo y la dedicación proporcionada durante todos estos años para que el trabajo que aquí se presenta saliera adelante. En especial a Julián, por su paciencia en los comienzos, su constancia y asesoramiento.*

*También me gustaría dar las gracias al profesor Francisco Rodríguez Somolinos por la confianza depositada en mí y por dar ese toque de realidad a lo que a veces parece de otro planeta.*

*Agradecer a la profesora Mercedes Oliet Palá, con la que compartí buenos momentos durante el desarrollo del Proyecto de Fin de Carrera, la oportunidad que me dio para iniciar mi formación como investigadora.*

*Doy las gracias al resto de mis compañeros por el inmejorable ambiente de trabajo, en especial a Marcos por ayudarme con la última parte de esta Tesis (no deberían existir capilares de mil euros). Ester, Belén, Ana y María, que suerte tengo de poder contar con vosotras dentro y fuera.*

*Gracias también al personal del C.A.I. de Resonancia Magnética Nuclear de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense, sobre todo a Elena que sin su trabajo yo no podría haber realizado el mío.*

*Quiero agradecer el apoyo incondicional de mis padres, el cariño y la ayuda prestada durante esta época de científicos y “millontíficos” en la que vivimos.*

*Gracias a mis amigos por el ánimo y la confianza depositada en mí, en especial a los que también se mueven por este mundillo.*

*Y por último, dar las gracias a Javi por su comprensión, seguridad, por sentirse orgulloso de mí y por estar siempre conmigo. ¿Carreteras? A donde vamos no necesitamos carreteras.*

*Silvia.*





---

## ÍNDICES

---

### ÍNDICE GENERAL

RESUMEN .....	1
CAPÍTULO 1. Introducción.....	7
1.1. Fuentes de hidrocarburos aromáticos.....	8
1.2. Métodos convencionales de separación de hidrocarburos aromáticos.....	9
1.3. Líquidos iónicos en la separación de hidrocarburos aromáticos.....	13

<b>CAPÍTULO 2. Materiales y métodos.....</b>	<b>21</b>
2.1. Materiales .....	21
2.2. Ensayos de extracción líquido-líquido.....	24
2.2.1. Procedimiento experimental .....	24
2.2.2. Análisis.....	25
2.2.2.1. Resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$ -RMN) .....	26
2.2.2.2. Cromatografía de gases (GC) .....	29
2.3. Determinación de las propiedades físicas .....	33
2.3.1. Densidad.....	34
2.3.2. Viscosidad.....	34
<b>CAPÍTULO 3. Comportamiento de mezclas binarias de líquidos iónicos en la extracción de aromáticos.....</b>	<b>37</b>
3.1. Introducción .....	37
3.2. Mezclas binarias de [bmim][PF <sub>6</sub> ], [bmim][Tf <sub>2</sub> N] y [emim][Tf <sub>2</sub> N] .....	38
3.3. Mezclas binarias de [bmim][BF <sub>4</sub> ], [omim][BF <sub>4</sub> ], [4bmpy][BF <sub>4</sub> ] y [mmim][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ].....	45
3.4. Conclusiones .....	50
<b>CAPÍTULO 4. Extracción de aromáticos con líquidos iónicos puros .....</b>	<b>53</b>
4.1. Introducción .....	53
4.2. Resultados del ELL.....	56
4.2.1. Líquidos iónicos piridinio-tetrafluoroborato.....	56
4.2.2. Líquidos iónicos piridinio-bis(trifluorometilsulfonyl)imida.....	59
4.2.3. Líquidos iónicos imidazolio-sulfonato.....	63
4.2.4. Líquidos iónicos imidazolio-sulfato .....	66
4.2.5. Líquidos iónicos imidazolio-bis(trifluorometilsulfonyl)imida .....	68
4.3. Consistencia de los resultados del ELL.....	74
4.4. Correlación de los resultados del ELL .....	76
4.5. Discusión de las propiedades extractivas .....	81
4.5.1. Influencia de la longitud de la cadena alquílica en el catión piridinio .....	82

4.5.2. Influencia de la longitud de la cadena alquílica en el catión imidazolio .....	84
4.5.3. Influencia de la longitud de la cadena alquílica en el anión .....	88
4.5.4. Efecto del doble enlace en la cadena alquílica del catión imidazolio .....	91
4.5.5. Influencia de la posición del grupo metilo en el catión piridinio .....	94
4.5.6. Efecto del grado de sustitución del catión piridinio .....	97
4.5.7. Efecto del grado de sustitución del catión imidazolio .....	102
4.5.8. Efecto del catión .....	105
4.5.9. Efecto de la introducción de átomos de flúor en el anión sulfonato ....	107
4.6. Conclusiones .....	109

## **CAPÍTULO 5. Extracción de aromáticos con mezclas binarias de líquidos iónicos .. 113**

5.1. Introducción .....	113
5.2. Selección de la composición de las mezclas binarias de líquidos iónicos .....	115
5.3. Resultados del ELL .....	119
5.4. Consistencia de los resultados del ELL .....	121
5.5. Correlación de los resultados del ELL .....	122
5.6. Discusión de las propiedades extractivas .....	123
5.7. Conclusiones .....	131

## **CAPÍTULO 6. Propiedades físicas de mezclas binarias de líquidos iónicos ..... 135**

6.1. Introducción .....	135
6.2. Densidad .....	137
6.2.1. Densidades experimentales y predicción mediante el método de Ye-Gardas .....	137
6.2.2. Validación del método experimental de medición de la densidad .....	149
6.3. Viscosidad .....	151
6.3.1. Viscosidades experimentales y predicción mediante la regla de Grunberg-Nissan .....	151
6.3.2. Validación del método experimental de medición de la viscosidad .....	162
6.4. Conclusiones .....	163

<b>Capítulo 7. Conclusiones generales y perspectivas .....</b>	<b>167</b>
7.1. Conclusiones generales.....	167
7.2. Perspectivas .....	171
<b>NOMENCLATURA.....</b>	<b>173</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>177</b>
<b>ANEXO I.....</b>	<b>191</b>
<b>ANEXO II.....</b>	<b>213</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>CAPÍTULO 1 .....</b>	<b>7</b>
<b>Tabla 1.1.</b> Temperaturas de ebullición ( $T_b$ ) a presión atmosférica de algunos compuestos y sus azeótropos con benceno [4] .....	10
<b>CAPÍTULO 2 .....</b>	<b>21</b>
<b>Tabla 2.1.</b> Líquidos iónicos empleados en esta memoria como disolvente en los sistemas de extracción .....	22
<b>CAPÍTULO 4 .....</b>	<b>53</b>
<b>Tabla 4.1.</b> Parámetros de ajuste de la correlación de Othmer–Tobias ( $a$ , $b$ ), coeficiente de correlación ( $R^2$ ) y desviaciones estándar ( $\sigma$ ) a partir de los datos experimentales del ELL a 313,2 K de los líquidos iónicos puros .....	75
<b>Tabla 4.2.</b> Parámetros de ajuste binario y error cuadrático medio ( $\sigma_x$ ) del modelo NRTL obtenidos a partir de los datos experimentales del ELL de los líquidos iónicos puros a 313,2 K .....	78
<b>CAPÍTULO 5 .....</b>	<b>113</b>
<b>Tabla 5.1.</b> Parámetros de ajuste de la correlación de Othmer–Tobias ( $a$ , $b$ ), coeficiente de correlación ( $R^2$ ) y desviaciones estándar ( $\sigma$ ) a partir de los datos experimentales del ELL a 313,2 K de las mezclas binarias de líquidos iónicos .....	122
<b>Tabla 5.2.</b> Parámetros de ajuste binario y error cuadrático medio ( $\sigma_x$ ) del modelo NRTL obtenidos a partir de los datos experimentales del ELL de las mezclas binarias de líquidos iónicos a 313,2 K .....	123
<b>CAPÍTULO 6 .....</b>	<b>135</b>
<b>Tabla 6.1.</b> Densidad ( $\rho$ ) y viscosidad ( $\eta$ ) del sulfolano y el líquido iónico [4bmpy][BF <sub>4</sub> ] a 313,2 K .....	137
<b>Tabla 6.2.</b> Volúmenes moleculares ( $V_{0,i}$ ) a la temperatura y presión de referencia (298 K y presión atmosférica) de los iones que conforman los líquidos iónicos .....	140
<b>Tabla 6.3.</b> Volúmenes molares ( $V_m$ ) de los líquidos iónicos puros .....	141

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>CAPÍTULO 1 .....</b>	<b>7</b>
<b>Figura 1.1.</b> Proceso Sulfolano (Shell–UOP) .....	11
<b>Figura 1.2.</b> Principales cationes orgánicos de líquidos iónicos .....	14
<b>CAPÍTULO 2 .....</b>	<b>21</b>
<b>Figura 2.1.</b> Cámara de guantes para la manipulación de los líquidos iónicos .....	23
<b>Figura 2.2.</b> Agitador orbital Labnet Vortemp 1550 (izquierda) y bloque termostático Labnet AccuBlock Digital Dry (derecha) .....	25
<b>Figura 2.3.</b> Espectrómetro Bruker AV. 500 MHz para $^1\text{H}$ -RMN .....	27
<b>Figura 2.4.</b> Espectro $^1\text{H}$ -RMN para {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][PF <sub>6</sub> ] (3) + [emim][Tf <sub>2</sub> N] (4)} .....	28
<b>Figura 2.5.</b> Cromatógrafo de gases Varian, modelo GC–430 .....	30
<b>Figura 2.6.</b> Diagrama triangular para el sistema {heptano + tolueno + líquido iónico} .....	32
<b>Figura 2.7.</b> Densímetro Anton Paar DMA–5000 (izquierda) y viscosímetro AMVn Anton Paar (derecha) .....	35
<b>CAPÍTULO 3 .....</b>	<b>37</b>
<b>Figura 3.1.</b> Selectividad (■, □) y coeficiente de reparto (◇, ◆) del tolueno del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][PF <sub>6</sub> ] (3) + [bmim][Tf <sub>2</sub> N] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9) en función de la fracción molar de la mezcla binaria de líquido iónicos ( $\Phi_3$ ). Los símbolos rellenos representan los resultados obtenidos por GC y los huecos por $^1\text{H}$ -RMN. La línea discontinua horizontal muestra la selectividad y el coeficiente de reparto correspondiente al sulfolano en iguales condiciones. Las curvas continuas y punteadas representan los valores de selectividad y coeficiente de reparto de las mezclas binarias de líquidos iónicos asumiendo un comportamiento ideal determinados por GC y $^1\text{H}$ -RMN, respectivamente .....	42

**Figura 3.2.** Selectividad (■, □) y coeficiente de reparto (◇, ◆) del tolueno del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][PF<sub>6</sub>] (3) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9) en función de la fracción molar de la mezcla binaria de líquido iónicos ( $\Phi_3$ ). Los símbolos rellenos representan los resultados obtenidos por GC y los huecos por <sup>1</sup>H-RMN. La línea discontinua horizontal muestra la selectividad y el coeficiente de reparto correspondiente al sulfolano en iguales condiciones. Las curvas continuas y punteadas representan los valores de selectividad y coeficiente de reparto de las mezclas binarias de líquidos iónicos asumiendo un comportamiento ideal determinados por GC y <sup>1</sup>H-RMN, respectivamente ..... 43

**Figura 3.3.** Selectividad (■, □) y coeficiente de reparto (◇, ◆) del tolueno del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (3) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9) en función de la fracción molar de la mezcla binaria de líquido iónicos ( $\Phi_3$ ). Los símbolos rellenos representan los resultados obtenidos por GC y los huecos por <sup>1</sup>H-RMN. La línea discontinua horizontal muestra la selectividad y el coeficiente de reparto correspondiente al sulfolano en iguales condiciones. Las curvas continuas y punteadas representan los valores de selectividad y coeficiente de reparto de las mezclas binarias de líquidos iónicos asumiendo un comportamiento ideal determinados por GC y <sup>1</sup>H-RMN, respectivamente ..... 43

**Figura 3.4.** Selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) y coeficientes de reparto del tolueno ( $D_2$ ) de los sistemas {heptano (1) + tolueno (2) + líquidos iónicos o sulfolano (3)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9): \*, sulfolano; ◆, [4bmpy][BF<sub>4</sub>]; ■, [bmim][BF<sub>4</sub>]; ▲, [omim][BF<sub>4</sub>]; ●, [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]..... 46

**Figura 3.5.** Selectividades (□) y coeficientes de reparto (◇) del tolueno del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][BF<sub>4</sub>] (3) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9) en función de la fracción molar de la mezcla binaria de líquidos iónicos ( $\Phi_3$ ). La línea discontinua muestra la selectividad y el coeficiente de reparto correspondiente al sulfolano en iguales condiciones. Las curvas continuas representan los valores de selectividad y coeficiente de reparto de las mezclas binarias de líquidos iónicos asumiendo un comportamiento ideal. En todos los casos el análisis de la composición de las fases se realizó por <sup>1</sup>H-RMN..... 47



**Figura 3.6.** Selectividades ( $\square$ ) y coeficientes de reparto ( $\diamond$ ) del tolueno del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][BF<sub>4</sub>] (3) + [omim][BF<sub>4</sub>] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9) en función de la fracción molar de la mezcla binaria de líquidos iónicos ( $\Phi_3$ ). La línea discontinua muestra la selectividad y el coeficiente de reparto correspondiente al sulfolano en iguales condiciones. Las curvas continuas representan los valores de selectividad y coeficiente de reparto de las mezclas binarias de líquidos iónicos asumiendo un comportamiento ideal. En todos los casos el análisis de la composición de las fases se realizó por <sup>1</sup>H-RMN..... 48

**Figura 3.7.** Selectividades ( $\square$ ) y coeficientes de reparto ( $\diamond$ ) del tolueno del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][BF<sub>4</sub>] (3) + [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9) en función de la fracción molar de la mezcla binaria de líquidos iónicos ( $\Phi_3$ ). La línea discontinua muestra la selectividad y el coeficiente de reparto correspondiente al sulfolano en iguales condiciones. Las curvas continuas representan los valores de selectividad y coeficiente de reparto de las mezclas binarias de líquidos iónicos asumiendo un comportamiento ideal. En todos los casos el análisis de la composición de las fases se realizó por <sup>1</sup>H-RMN..... 48

**Figura 3.8.** Selectividades ( $\square$ ) y coeficientes de reparto ( $\diamond$ ) del tolueno del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3) + [omim][BF<sub>4</sub>] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9) en función de la fracción molar de la mezcla binaria de líquidos iónicos ( $\Phi_3$ ). La línea discontinua muestra la selectividad y el coeficiente de reparto correspondiente al sulfolano en iguales condiciones. Las curvas continuas representan los valores de selectividad y coeficiente de reparto de las mezclas binarias de líquidos iónicos asumiendo un comportamiento ideal. En todos los casos el análisis de la composición de las fases se realizó por <sup>1</sup>H-RMN..... 49

**Figura 3.9.** Selectividades ( $\square$ ) y coeficientes de reparto ( $\diamond$ ) del tolueno del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3) + [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9) en función de la fracción molar de la mezcla binaria de líquidos iónicos ( $\Phi_3$ ). La línea discontinua muestra la selectividad y el coeficiente de reparto correspondiente al sulfolano en iguales condiciones. Las curvas continuas representan los valores de selectividad y coeficiente de reparto de las mezclas binarias de líquidos iónicos

asumiendo un comportamiento ideal. En todos los casos el análisis de la composición de las fases se realizó por  $^1\text{H}$ -RMN..... 49

**Figura 3.10.** Selectividades ( $\square$ ) y coeficientes de reparto ( $\diamond$ ) del tolueno del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [omim][BF<sub>4</sub>] (3) + [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9) en función de la fracción molar de la mezcla binaria de líquidos iónicos ( $\phi_3$ ). La línea discontinua muestra la selectividad y el coeficiente de reparto correspondiente al sulfolano en iguales condiciones. Las curvas continuas representan los valores de selectividad y coeficiente de reparto de las mezclas binarias de líquidos iónicos asumiendo un comportamiento ideal. En todos los casos el análisis de la composición de las fases se realizó por  $^1\text{H}$ -RMN..... 50

## CAPÍTULO 4 .....53

**Figura 4.1.** Resultados experimentales ( $\bullet$ ) y calculados ( $\square$ ) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL..... 56

**Figura 4.2.** Resultados experimentales ( $\bullet$ ) y calculados ( $\square$ ) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [hpy][BF<sub>4</sub>] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL..... 57

**Figura 4.3.** Resultados experimentales ( $\bullet$ ) y calculados ( $\square$ ) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [2bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL..... 57

**Figura 4.4.** Resultados experimentales ( $\bullet$ ) y calculados ( $\square$ ) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [3bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL..... 58

**Figura 4.5.** Resultados experimentales ( $\bullet$ ) y calculados ( $\square$ ) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL..... 58

**Figura 4.6.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [epy][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL..... 59

**Figura 4.7.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [2empy][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL..... 60

**Figura 4.8.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [3empy][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL..... 60

**Figura 4.9.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [4empy][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL..... 61

**Figura 4.10.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL..... 61

**Figura 4.11.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [2bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL..... 62

**Figura 4.12.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [3bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL..... 62

**Figura 4.13.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL..... 63

**Figura 4.14.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] (3)} a 313,2 K. La línea continua

representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL..... 64

**Figura 4.15.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL..... 65

**Figura 4.16.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL..... 65

**Figura 4.17.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL..... 66

**Figura 4.18.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][HSO<sub>4</sub>] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL..... 67

**Figura 4.19.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL..... 67

**Figura 4.20.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL..... 68

**Figura 4.21.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [mmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL..... 69

**Figura 4.22.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL..... 70

**Figura 4.23.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [mpim][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL..... 70

**Figura 4.24.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [amim][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL..... 71

**Figura 4.25.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL..... 71

**Figura 4.26.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [hmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL..... 72

**Figura 4.27.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [edmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL..... 72

**Figura 4.28.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [pdmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL..... 73

**Figura 4.29.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [bdmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL..... 73

**Figura 4.30.** Coeficientes de reparto del heptano ( $D_1$ ) a 313,2 K de los sistemas: ◇, {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3)}; ○, {heptano (1) + tolueno (2) + [hpy][BF<sub>4</sub>] (3)}; ▲, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38]; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38]..... 82

**Figura 4.31.** Coeficientes de reparto del tolueno ( $D_2$ ) a 313,2 K de los sistemas: ◇, {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3)}; ○, {heptano (1) + tolueno (2) +

[hpy][BF<sub>4</sub>] (3)); ▲, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38]; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38] ..... 83

**Figura 4.32.** Selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K de los sistemas: ◇, {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3)}; ○, {heptano (1) + tolueno (2) + [hpy][BF<sub>4</sub>] (3)}; ▲, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38]; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38] ..... 83

**Figura 4.33.** Coeficientes de reparto del heptano ( $D_1$ ) a 313,2 K de los sistemas: □, {heptano (1) + tolueno (2) + [mmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; ◇, {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; ○, {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; +, {heptano (1) + tolueno (2) + [hmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38]; ◆, {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 298,2 K [42] ..... 87

**Figura 4.34.** Coeficientes de reparto del tolueno ( $D_2$ ) a 313,2 K de los sistemas: □, {heptano (1) + tolueno (2) + [mmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; ◇, {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; ○, {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; +, {heptano (1) + tolueno (2) + [hmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38]; ◆, {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 298,2 K [42] ..... 87

**Figura 4.35.** Selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K de los sistemas: □, {heptano (1) + tolueno (2) + [mmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; ◇, {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; ○, {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; +, {heptano (1) + tolueno (2) + [hmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38]; ◆, {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 298,2 K [42] ..... 88

**Figura 4.36.** Coeficientes de reparto del heptano ( $D_1$ ) a 313,2 K de los sistemas: □, {heptano (1) + tolueno (2) + [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] (3)}; ■, {heptano (1) + tolueno (2) + [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] (3)} [37]; ○, {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][HSO<sub>4</sub>] (3)}; ◇, {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] (3)}; △, {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (3)}; ▲, {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (3)} [37]; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38] ..... 90

**Figura 4.37.** Coeficientes de reparto del tolueno ( $D_2$ ) a 313,2 K de los sistemas: □, {heptano (1) + tolueno (2) + [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] (3)}; ■, {heptano (1) + tolueno (2) + [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] (3)} [37]; ○, {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][HSO<sub>4</sub>] (3)}; ◇, {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] (3)}; △, {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (3)}; ▲, {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (3)} [37]; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38] ..... 90

**Figura 4.38.** Selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\square$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] (3)};  $\blacksquare$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] (3)} [37];  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][HSO<sub>4</sub>] (3)};  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] (3)};  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (3)};  $\blacktriangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (3)} [37];  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38] ..... 91

**Figura 4.39.** Coeficientes de reparto del heptano ( $D_1$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [mpim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\square$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [amim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38] ..... 93

**Figura 4.40.** Coeficientes de reparto del tolueno ( $D_2$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [mpim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\square$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [amim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38] ..... 93

**Figura 4.41.** Selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [mpim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\square$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [amim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38] ..... 94

**Figura 4.42.** Coeficientes de reparto del heptano ( $D_1$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [2bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [3bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)};  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)};  $\blacktriangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38];  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38] ..... 96

**Figura 4.43.** Coeficientes de reparto del tolueno ( $D_2$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [2bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [3bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)};  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)};  $\blacktriangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38];  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38] ..... 96

**Figura 4.44.** Selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [2bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [3bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)};  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)};  $\blacktriangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38];  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38] ..... 97

**Figura 4.45.** Coeficientes de reparto del heptano ( $D_1$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\square$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [epy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [2empy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [3empy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [4empy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38] ..... 98

**Figura 4.46.** Coeficientes de reparto del tolueno ( $D_2$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\square$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [epy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [2empy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [3empy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [4empy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38] ..... 98

**Figura 4.47.** Selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\square$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [epy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [2empy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [3empy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [4empy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38] ..... 99

**Figura 4.48.** Coeficientes de reparto del heptano ( $D_1$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\square$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [2bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [3bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38] ..... 100

**Figura 4.49.** Coeficientes de reparto del tolueno ( $D_2$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\square$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [2bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [3bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38] ..... 101

**Figura 4.50.** Selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\square$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [2bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [3bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38] ..... 101

**Figura 4.51.** Coeficientes de reparto del heptano ( $D_1$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\blacklozenge$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [edmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\blacktriangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [pdmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [mpim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\bullet$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bdmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38] ..... 102



**Figura 4.52.** Coeficientes de reparto del tolueno ( $D_2$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\blacklozenge$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [edmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\blacktriangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [pdmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [mpim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\bullet$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bdmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38]..... 103

**Figura 4.53.** Selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\blacklozenge$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [edmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\blacktriangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [pdmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [mpim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\bullet$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bdmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38]..... 103

**Figura 4.54.** Coeficientes de reparto del heptano ( $D_1$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [3empty][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\square$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [3bempty][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38]..... 105

**Figura 4.55.** Coeficientes de reparto del tolueno ( $D_2$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [3empty][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\square$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [3bempty][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38]..... 106

**Figura 4.56.** Selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [3empty][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\square$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [3bempty][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38]..... 106

**Figura 4.57.** Coeficientes de reparto del heptano ( $D_1$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] (3)};  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (3)};  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38]..... 108

**Figura 4.58.** Coeficientes de reparto del tolueno ( $D_2$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] (3)};  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (3)};  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38]..... 108

**Figura 4.59.** Selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] (3)};  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (3)};  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38] ..... 109

## CAPÍTULO 5 ..... 113

**Figura 5.1.** Selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) y coeficientes de reparto del tolueno ( $D_2$ ) de los sistemas {heptano (1) + tolueno (2) + (líquidos iónicos o sulfolano) (3)} a 313,2 K (10,5 % molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9) ..... 114

**Figura 5.2.** Selectividades ( $\square$ ) y coeficientes de reparto ( $\diamond$ ) del tolueno del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9) en función de la composición molar de la mezcla binaria de líquidos iónicos ( $\Phi_3$ ). La línea discontinua muestra la selectividad y el coeficiente de reparto correspondiente al sulfolano en iguales condiciones. Las curvas continuas representan los valores de selectividad y coeficiente de reparto para las mezclas binarias de líquidos iónicos asumiendo un comportamiento ideal ..... 117

**Figura 5.3.** Selectividades ( $\square$ ) y coeficientes de reparto ( $\diamond$ ) del tolueno del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9) en función de la composición molar de la mezcla binaria de líquidos iónicos ( $\Phi_3$ ). La línea discontinua muestra la selectividad y el coeficiente de reparto correspondiente al sulfolano en iguales condiciones. Las curvas continuas representan los valores de selectividad y coeficiente de reparto para las mezclas binarias de líquidos iónicos asumiendo un comportamiento ideal ..... 117

**Figura 5.4.** Selectividades ( $\square$ ) y coeficientes de reparto ( $\diamond$ ) del tolueno del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9) en función de la composición molar de la mezcla binaria de líquidos iónicos ( $\Phi_3$ ). La línea discontinua muestra la selectividad y el coeficiente de reparto correspondiente al sulfolano en iguales condiciones. Las curvas continuas representan los valores de selectividad y coeficiente de reparto para las mezclas binarias de líquidos iónicos asumiendo un comportamiento ideal ..... 118

**Figura 5.5.** Selectividades ( $\square$ ) y coeficientes de reparto ( $\diamond$ ) del tolueno del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9) en función de la composición molar de la mezcla binaria de líquidos iónicos ( $\Phi_3$ ). La línea discontinua muestra la selectividad y el coeficiente de reparto correspondiente al sulfolano en iguales condiciones. Las curvas continuas representan los valores de selectividad y coeficiente de reparto para las mezclas binarias de líquidos iónicos asumiendo un comportamiento ideal ..... 118

**Figura 5.6.** Resultados experimentales ( $\bullet$ ) y calculados ( $\square$ ) del ELL del sistema pseudoternario {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (4)} para  $\Phi_3 = 0,7$  a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL ..... 119

**Figura 5.7.** Resultados experimentales ( $\bullet$ ) y calculados ( $\square$ ) del ELL del sistema pseudoternario {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (4)} para  $\Phi_3 = 0,7$  a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL..... 120

**Figura 5.8.** Resultados experimentales ( $\bullet$ ) y calculados ( $\square$ ) del ELL del sistema pseudoternario {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (4)} para  $\Phi_3 = 0,5$  a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL..... 120

**Figura 5.9.** Resultados experimentales ( $\bullet$ ) y calculados ( $\square$ ) del ELL del sistema pseudoternario {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (4)} para  $\Phi_3 = 0,3$  a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL..... 121

**Figura 5.10.** Coeficientes de reparto del heptano ( $D_1$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\blacklozenge$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (4)},  $\Phi_3 = 0,7$ ;  $\blacktriangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3)};  $\bullet$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\square$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38];  $\ast$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38] ..... 125

**Figura 5.11.** Coeficientes de reparto del tolueno ( $D_2$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\blacklozenge$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (4)},  $\Phi_3 = 0,7$ ;  $\blacktriangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3)};  $\bullet$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};

□, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38]; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38] ..... 125

**Figura 5.12.** Selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K de los sistemas: ◆, {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (4)},  $\Phi_3 = 0,7$ ; ▲, {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3)}; ●, {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; □, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38]; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38] ..... 126

**Figura 5.13.** Coeficientes de reparto del heptano ( $D_1$ ) a 313,2 K de los sistemas: ◆, {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (4)},  $\Phi_3 = 0,7$ ; ▲, {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3)}; ●, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; □, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38]; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38]..... 126

**Figura 5.14.** Coeficientes de reparto del tolueno ( $D_2$ ) a 313,2 K de los sistemas: ◆, {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (4)},  $\Phi_3 = 0,7$ ; ▲, {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3)}; ●, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; □, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38]; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38]..... 127

**Figura 5.15.** Selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K de los sistemas: ◆, {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (4)},  $\Phi_3 = 0,7$ ; ▲, {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3)}; ●, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; □, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38]; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38] ..... 127

**Figura 5.16.** Coeficientes de reparto del heptano ( $D_1$ ) a 313,2 K de los sistemas: ◆, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (4)},  $\Phi_3 = 0,5$ ; ●, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; ▲, {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (3)}; □, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38]; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38]..... 128

**Figura 5.17.** Coeficientes de reparto del tolueno ( $D_2$ ) a 313,2 K de los sistemas: ◆, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (4)},  $\Phi_3 = 0,5$ ; ●, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; ▲, {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (3)}; □, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38]; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38]..... 128

**Figura 5.18.** Selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K de los sistemas: ◆, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (4)},  $\Phi_3 = 0,5$ ; ●, {heptano (1) + tolueno

(2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)); ▲, {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (3)}; □, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38]; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38] ..... 129

**Figura 5.19.** Coeficientes de reparto del heptano ( $D_1$ ) a 313,2 K de los sistemas: ◆, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (4)},  $\Phi_3 = 0,3$ ; ●, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; ▲, {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (3)}; □, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38]; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38]..... 129

**Figura 5.20.** Coeficientes de reparto del tolueno ( $D_2$ ) a 313,2 K de los sistemas: ◆, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (4)},  $\Phi_3 = 0,3$ ; ●, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; ▲, {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (3)}; □, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38]; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38]..... 130

**Figura 5.21.** Selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K de los sistemas: ◆, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (4)},  $\Phi_3 = 0,3$ ; ●, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; ▲, {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (3)}; □, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38]; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38]..... 130

## CAPÍTULO 6 ..... 135

**Figura 6.1.** Densidad ( $\rho$ ) de la mezcla {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} en función de la fracción molar de [bpy][BF<sub>4</sub>] ( $\Phi_1$ ) y la temperatura: ◇, 293,15 K; □, 303,15 K; △, 313,15 K; ×, 323,15 K; \*, 333,15 K; ○, 343,15 K; +, 353,15 K. Las líneas discontinuas representan las densidades calculadas mediante el método de Ye–Gardas. La línea punteada horizontal muestra la densidad de [4bmpy][BF<sub>4</sub>] a 313,2 K. La línea punto-trazo horizontal representa la densidad del sulfolano a 313,2 K..... 138

**Figura 6.2.** Volumen de exceso ( $V^E$ ) de la mezcla {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} en función de la fracción molar de [bpy][BF<sub>4</sub>] ( $\Phi_1$ ) y la temperatura: ◇, 293,15 K; □, 303,15 K; △, 313,15 K; ×, 323,15 K; \*, 333,15 K; ○, 343,15 K; +, 353,15 K. Las líneas discontinuas representan los ajustes mediante la ecuación de Redlich–Kister de cuarto grado..... 141

**Figura 6.3.** Densidad ( $\rho$ ) de la mezcla {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} en función de la fracción molar de [bpy][BF<sub>4</sub>] ( $\Phi_1$ ) y la temperatura: ◇, 293,15 K; □, 303,15 K; △, 313,15 K; ×, 323,15 K; \*, 333,15 K; ○, 343,15 K; +, 353,15 K. Las líneas

discontinuas representan las densidades calculadas mediante el método de Ye–Gardas. La línea punteada horizontal muestra la densidad de [4bmpy][BF<sub>4</sub>] a 313,2 K. La línea punto–trazo horizontal representa la densidad del sulfolano a 313,2 K ..... 143

**Figura 6.4.** Volumen de exceso ( $V^E$ ) de la mezcla {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} en función de la fracción molar de [bpy][BF<sub>4</sub>] ( $\phi_1$ ) y la temperatura:  $\diamond$ , 293,15 K;  $\square$ , 303,15 K;  $\triangle$ , 313,15 K;  $\times$ , 323,15 K;  $*$ , 333,15 K;  $\circ$ , 343,15 K;  $+$ , 353,15 K. Las líneas discontinuas representan los ajustes mediante la ecuación de Redlich–Kister de cuarto grado ..... 144

**Figura 6.5.** Densidad ( $\rho$ ) de la mezcla {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (1) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (2)} en función de la fracción molar de [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] ( $\phi_1$ ) y la temperatura:  $\diamond$ , 293,15 K;  $\square$ , 303,15 K;  $\triangle$ , 313,15 K;  $\times$ , 323,15 K;  $*$ , 333,15 K;  $\circ$ , 343,15 K;  $+$ , 353,15 K. Las líneas discontinuas representan las densidades calculadas mediante el método de Ye–Gardas. La línea punteada horizontal muestra la densidad de [4bmpy][BF<sub>4</sub>] a 313,2 K. La línea punto–trazo horizontal representa la densidad del sulfolano a 313,2 K ..... 145

**Figura 6.6.** Volumen de exceso ( $V^E$ ) de la mezcla {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (1) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (2)} en función de la fracción molar de [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] ( $\phi_1$ ) y la temperatura:  $\diamond$ , 293,15 K;  $\square$ , 303,15 K;  $\triangle$ , 313,15 K;  $\times$ , 323,15 K;  $*$ , 333,15 K;  $\circ$ , 343,15 K;  $+$ , 353,15 K. Las líneas discontinuas representan los ajustes mediante la ecuación de Redlich–Kister de cuarto grado ..... 146

**Figura 6.7.** Densidad ( $\rho$ ) de la mezcla {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (1) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (2)} en función de la fracción molar de [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] ( $\phi_1$ ) y la temperatura:  $\diamond$ , 293,15 K;  $\square$ , 303,15 K;  $\triangle$ , 313,15 K;  $\times$ , 323,15 K;  $*$ , 333,15 K;  $\circ$ , 343,15 K;  $+$ , 353,15 K. Las líneas discontinuas representan las densidades calculadas mediante el método de Ye–Gardas. La línea punteada horizontal muestra la densidad de [4bmpy][BF<sub>4</sub>] a 313,2 K. La línea punto–trazo horizontal representa la densidad del sulfolano a 313,2 K ..... 147

**Figura 6.8.** Volumen de exceso ( $V^E$ ) de la mezcla {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (1) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (2)} en función de la fracción molar de [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] ( $\phi_1$ ) y la temperatura:  $\diamond$ , 293,15 K;  $\square$ , 303,15 K;  $\triangle$ , 313,15 K;  $\times$ , 323,15 K;  $*$ , 333,15 K;  $\circ$ , 343,15 K;  $+$ , 353,15 K. Las líneas discontinuas representan los ajustes mediante la ecuación de Redlich–Kister de cuarto grado ..... 148

**Figura 6.9.** Densidades ( $\rho$ ) de líquidos iónicos puros frente a la temperatura: ■, [bpy][Tf<sub>2</sub>N]; ▲, [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N]; ◆, [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>]; ●, [bpy][BF<sub>4</sub>]; □, [bpy][Tf<sub>2</sub>N] [111]; △, [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] [112]; ◇, [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] [113]; ○, [bpy][BF<sub>4</sub>] [114] ..... 150

**Figura 6.10.** Viscosidad ( $\eta$ ) de la mezcla {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} en función de la fracción molar de [bpy][BF<sub>4</sub>] ( $\phi_1$ ) y la temperatura: ◇, 293,15 K; □, 303,15 K; △, 313,15 K; ×, 323,15 K; \*, 333,15 K; ○, 343,15 K; +, 353,15 K. Las líneas discontinuas representan las viscosidades calculadas mediante el método de Grunberg–Nissan. La línea punteada horizontal muestra la viscosidad de [4bmpy][BF<sub>4</sub>] a 313,2 K. La línea punto–trazo horizontal representa la viscosidad del sulfolano a 313,2 K..... 151

**Figura 6.11.** Viscosidad de exceso ( $\Delta\eta$ ) de la mezcla {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} en función de la fracción molar de [bpy][BF<sub>4</sub>] ( $\phi_1$ ) y la temperatura: ◇, 293,15 K; □, 303,15 K; △, 313,15 K; ×, 323,15 K; \*, 333,15 K; ○, 343,15 K; +, 353,15 K. Las líneas discontinuas representan los ajustes mediante la ecuación de Redlich–Kister de cuarto grado..... 153

**Figura 6.12.** Viscosidad ( $\eta$ ) de la mezcla {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} en función de la fracción molar de [bpy][BF<sub>4</sub>] ( $\phi_1$ ) y la temperatura: ◇, 293,15 K; □, 303,15 K; △, 313,15 K; ×, 323,15 K; \*, 333,15 K; ○, 343,15 K; +, 353,15 K. Las líneas discontinuas representan las viscosidades calculadas mediante el método de Grunberg–Nissan. La línea punteada horizontal muestra la viscosidad de [4bmpy][BF<sub>4</sub>] a 313,2 K. La línea punto–trazo horizontal representa la viscosidad del sulfolano a 313,2 K..... 154

**Figura 6.13.** Viscosidad de exceso ( $\Delta\eta$ ) de la mezcla {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} en función de la fracción molar de [bpy][BF<sub>4</sub>] ( $\phi_1$ ) y la temperatura: ◇, 293,15 K; □, 303,15 K; △, 313,15 K; ×, 323,15 K; \*, 333,15 K; ○, 343,15 K; +, 353,15 K. Las líneas discontinuas representan los ajustes mediante la ecuación de Redlich–Kister de cuarto grado..... 156

**Figura 6.14.** Viscosidad ( $\eta$ ) de la mezcla {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (1) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (2)} en función de la fracción molar de [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] ( $\phi_1$ ) y la temperatura: ◇, 293,15 K; □, 303,15 K; △, 313,15 K; ×, 323,15 K; \*, 333,15 K; ○, 343,15 K; +, 353,15 K. Las líneas discontinuas representan las viscosidades calculadas mediante el método de Grunberg–Nissan. La línea punteada horizontal muestra la viscosidad de [4bmpy][BF<sub>4</sub>] a 313,2 K. La línea punto–trazo horizontal representa la viscosidad del sulfolano a 313,2 K..... 157

**Figura 6.15.** Viscosidad de exceso ( $\Delta\eta$ ) de la mezcla {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (1) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (2)} en función de la fracción molar de [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] ( $\Phi_1$ ) y la temperatura:  $\diamond$ , 293,15 K;  $\square$ , 303,15 K;  $\triangle$ , 313,15 K;  $\times$ , 323,15 K;  $*$ , 333,15 K;  $\circ$ , 343,15 K;  $+$ , 353,15 K. Las líneas discontinuas representan los ajustes mediante la ecuación de Redlich–Kister de cuarto grado ..... 158

**Figura 6.16.** Viscosidad ( $\eta$ ) de la mezcla {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (1) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (2)} en función de la fracción molar de [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] ( $\Phi_1$ ) y la temperatura:  $\diamond$ , 293,15 K;  $\square$ , 303,15 K;  $\triangle$ , 313,15 K;  $\times$ , 323,15 K;  $*$ , 333,15 K;  $\circ$ , 343,15 K;  $+$ , 353,15 K. Las líneas discontinuas representan las viscosidades calculadas mediante el método de Grunberg–Nissan. La línea punteada horizontal muestra la viscosidad de [4bmpy][BF<sub>4</sub>] a 313,2 K. La línea punto–trazo horizontal representa la viscosidad del sulfolano a 313,2 K..... 160

**Figura 6.17.** Viscosidad de exceso ( $\Delta\eta$ ) de la mezcla {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (1) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (2)} en función de la fracción molar de [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] ( $\Phi_1$ ) y la temperatura:  $\diamond$ , 293,15 K;  $\square$ , 303,15 K;  $\triangle$ , 313,15 K;  $\times$ , 323,15 K;  $*$ , 333,15 K;  $\circ$ , 343,15 K;  $+$ , 353,15 K. Las líneas discontinuas representan los ajustes mediante la ecuación de Redlich–Kister de cuarto grado ..... 161

**Figura 6.18.** Viscosidades ( $\eta$ ) de líquidos iónicos puros frente a la temperatura:  $\blacksquare$ , [4bmpy][BF<sub>4</sub>];  $\bullet$ , [bpy][BF<sub>4</sub>];  $\blacklozenge$ , [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>];  $\blacktriangle$ , [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N];  $\square$ , [4bmpy][BF<sub>4</sub>] [118];  $\circ$ , [bpy][BF<sub>4</sub>] [114];  $\diamond$ , [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] [109];  $\triangle$ , [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] [112]. ..... 162





---

## **RESUMEN**

---

La Tesis Doctoral que aquí se presenta ha sido realizada en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid dentro del Grupo de Investigación UCM 910717 “Desarrollo de Procesos y Productos de Bajo Impacto Ambiental”. Sus Directores han sido los profesores Julián García González y José Santiago Torrecilla Velasco.

Esta Tesis ha sido financiada por el Ministerio de Ciencia e Innovación a través del proyecto titulado “Extracción de hidrocarburos aromáticos de fracciones de petróleo utilizando mezclas de líquidos iónicos como disolvente” (Ref. CTQ2008-01591).

Durante la elaboración de la Tesis Doctoral, la autora, Silvia García Sánchez, ha disfrutado de un contrato de personal con cargo al proyecto CTQ2008-01591 y una

beca FPI (Formación de Personal Investigador) del Ministerio de Ciencia e Innovación (Ref. BES-2009-014703).

El objetivo de esta Tesis Doctoral se centra en el desarrollo de una tecnología de separación de hidrocarburos aromáticos como benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX) de hidrocarburos alifáticos basada en el empleo de mezclas binarias de líquidos iónicos como disolventes extractivos.

Los líquidos iónicos han mostrado ser en general una clase de disolventes que permitirían hacer más “verdes” los procesos químicos. Sin embargo, muy pocos de los líquidos iónicos ensayados hasta ahora para la extracción líquido-líquido de BTEX han presentado simultáneamente elevadas capacidades de extracción y selectividades que faciliten su empleo como sustitutos más limpios de los disolventes orgánicos convencionales actualmente en uso. Normalmente, aquellos líquidos iónicos que presentan una elevada capacidad de extracción muestran por el contrario una baja selectividad y viceversa.

En esta Tesis, para lograr una buena relación entre la capacidad de extracción y la selectividad de los líquidos iónicos se propone un nuevo enfoque para atacar el problema basado en el empleo de mezclas de líquidos iónicos en proporciones adecuadas. Hasta la fecha, el uso de mezclas de líquidos iónicos como disolvente extractivo no ha sido estudiado por ningún grupo de investigación. Se espera que la preparación de disoluciones compuestas por dos líquidos iónicos diferentes (variando el catión, anión o ambos) confiera a sus componentes, o a las propiedades inherentes a los mismos, mejores resultados en la extracción de compuestos aromáticos que los que pudieran presentar individualmente los líquidos iónicos puros que las forman.

Los objetivos concretos que se persiguen con la realización de esta Tesis se pueden resumir brevemente en los siguientes cuatro epígrafes:

1. Estudio del comportamiento de mezclas binarias de líquidos iónicos en la extracción líquido-líquido de hidrocarburos aromáticos de hidrocarburos alifáticos.
2. Selección de los líquidos iónicos susceptibles de ser utilizados en mezclas binarias para la extracción líquido-líquido de hidrocarburos aromáticos de hidrocarburos alifáticos.

3. Obtención de datos de equilibrio líquido-líquido de los sistemas compuestos por mezclas de hidrocarburo aromático + hidrocarburo alifático y líquido iónico + líquido iónico para evaluar capacidades y selectividades de extracción.
4. Determinación de las propiedades físicas fundamentales para el diseño de un proceso industrial (viscosidad y densidad) de las mezclas binarias de líquidos iónicos.

De acuerdo con estos objetivos concretos, la Tesis Doctoral se ha articulado en torno a seis capítulos. El *Capítulo 1* se centra en el estado del arte del proceso de extracción de hidrocarburos aromáticos de sus mezclas con hidrocarburos alifáticos y en el papel que pueden jugar los líquidos iónicos en la mejora del proceso. Así, se ha hecho una revisión bibliográfica de los trabajos realizados hasta la fecha en este campo y se ha enfocado y justificado el objetivo global de esta Tesis.

En el *Capítulo 2* se describen los procedimientos experimentales, los materiales utilizados y las técnicas de análisis empleadas.

En el *Capítulo 3* se aborda el estudio del comportamiento de algunas mezclas binarias de líquidos iónicos como disolventes en la extracción líquido-líquido de tolueno de sus mezclas con heptano. Las mezclas se han seleccionado en función de la información previa disponible en la bibliografía sobre los líquidos iónicos puros que las integran. Mediante la determinación de los valores de capacidad de extracción y selectividad se llega a la conclusión de que las mezclas binarias de líquidos iónicos presentan un comportamiento ideal y que, por consiguiente, sus propiedades extractivas pueden determinarse a partir de las solubilidades de los hidrocarburos en los líquidos iónicos puros que las constituyen. Se descarta la aparición de sinergias en las propiedades extractivas de mezclas binarias de líquidos iónicos, pero se comprueba que se pueden formular mezclas que presenten simultáneamente valores de las capacidades de extracción y selectividades superiores a los del sulfolano, disolvente orgánico convencional que se tomará como referencia. Además, los valores de las capacidades de extracción y selectividades de las mezclas de líquidos iónicos se pueden ajustar a voluntad mediante cambios en la relación de concentración de los líquidos iónicos que las integran.

El *Capítulo 4* se dedica al estudio del equilibrio líquido-líquido y a la determinación de propiedades extractivas de 29 líquidos iónicos puros agrupados en

cinco familias en función del catión y anión que los conforman. Los resultados obtenidos permiten evaluar la viabilidad de los líquidos iónicos de manera individual en el proceso de extracción de hidrocarburos aromáticos de sus mezclas con alifáticos y seleccionar posibles candidatos como componentes de las mezclas binarias de líquidos iónicos. Los ensayos de extracción para las mezclas binarias de líquidos iónicos elegidas quedan recogidos en el *Capítulo 5*. Así, en este capítulo se ha determinado el equilibrio líquido-líquido de cuatro mezclas binarias de líquidos iónicos y se han comparado sus propiedades extractivas con las del sulfolano (disolvente orgánico de referencia) y las del líquido iónico 1-butil-4-metilpiridinio tetrafluoroborato, por ser este último uno de los líquidos iónicos más estudiados hasta la fecha, ya que presenta propiedades extractivas superiores a las del sulfolano.

Por último, el *Capítulo 6* recoge el estudio de las propiedades físicas (densidad y viscosidad) de las mezclas binarias de los líquidos iónicos discutidas en el capítulo anterior. Se han determinado los valores experimentales de densidad y viscosidad en función de la composición de la mezcla binaria de líquidos iónicos para poder analizar su comportamiento y establecer modelos de predicción a partir de las propiedades de los líquidos iónicos puros. Los resultados experimentales de las propiedades de las mezclas binarias de líquidos iónicos se han comparado con los correspondientes al sulfolano y al líquido iónico 1-butil-4-metilpiridinio tetrafluoroborato.

La información disponible en la presente Tesis Doctoral se encuentra parcialmente publicada en las siguientes contribuciones:

- García, J.; García, S.; Torrecilla, J. S.; Oliet, M.; Rodríguez, F. Liquid-Liquid Equilibria for the Ternary Systems {Heptane + Toluene + *N*-Butylpyridinium Tetrafluoroborate or *N*-Hexylpyridinium Tetrafluoroborate} at  $T = 313.2$  K. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55, 2862–2865.
- García, J.; García, S.; Torrecilla, J. S.; Oliet, M.; Rodríguez, F. Separation of Toluene and Heptane by Liquid-Liquid Extraction using *z*-Methyl-*N*-butylpyridinium Tetrafluoroborate isomers ( $z = 2, 3$ , or  $4$ ) at  $T = 313.2$  K. *J. Chem. Thermodyn.* **2010**, 42, 1004–1008.
- García, J.; García, S.; Torrecilla, J. S.; Rodríguez, F. Solvent Extraction of Toluene from Heptane with the Ionic Liquids *N*-Ethylpyridinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and *z*-Methyl-*N*-ethylpyridinium

Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ( $z = 2, 3$  or  $4$ ) at  $T = 313.2$  K. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 4937–4942.

- García, J.; García, S.; Torrecilla, J. S.; Rodríguez, F. *N*-Butylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids as solvents for the liquid–liquid extraction of aromatics from their mixtures with alkanes: isomeric effect of the cation. *Fluid Phase Equilib.* **2010**, *301*, 62–66.
- García, S.; Larriba, M.; García, J.; Torrecilla, J. S.; Rodríguez, F. Liquid–Liquid Extraction of Toluene from Heptane Using 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 113–118.
- García, S.; Larriba, M.; García, J.; Torrecilla, J. S.; Rodríguez, F. (Liquid + liquid) equilibrium for the ternary systems {heptane + toluene + 1-allyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide} and {heptane + toluene + 1-methyl-3-propylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide} ionic liquids. *J. Chem. Thermodyn.* **2011**, *43*, 1641–1645.
- García, S.; García, J.; Larriba, M.; Torrecilla, J. S.; Rodríguez, F. Sulfonate-based Ionic Liquids in the Liquid–Liquid Extraction of Aromatic Hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56* (7), 3188–3193.
- García, S.; Larriba, M.; García, J.; Torrecilla, J. S.; Rodríguez, F. 1-Alkyl-2,3-dimethylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Ionic Liquids for the Liquid–Liquid Extraction of Toluene from Heptane. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56* (8), 3468–3478.
- García, S.; Larriba, M.; García, J.; Torrecilla, J. S.; Rodríguez, F. Alkylsulfate-based ionic liquids in the liquid–liquid extraction of aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, *45*, 68–74.
- García, S.; Larriba, M.; García, J.; Torrecilla, J. S.; Rodríguez, F. Liquid–liquid extraction of toluene from *n*-heptane using binary mixtures of *N*-butylpyridinium tetrafluoroborate and *N*-butylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids. *Chem. Eng. J.* **In Press, Accepted Manuscript.** DOI: 10.1016/j.cej.2011.11.069.



## **Introducción**

Los hidrocarburos aromáticos son compuestos ampliamente utilizados en la industria química y petroquímica, bien como intermedios en la fabricación de otros productos de elevado tonelaje, bien como materias primas para productos de química fina de alto valor añadido, tales como monómeros para poliéster o detergentes. Entre todos los hidrocarburos aromáticos, los más importantes son los que constituyen la fracción BTEX, es decir, benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos. La mayor parte del benceno producido a nivel mundial se emplea en la fabricación de etilbenceno, el cual se utiliza principalmente para la obtención de estireno que posteriormente se transforma en poliestireno, un importante polímero para el empaquetamiento de alimentos y el aislamiento térmico, entre otras de sus muchas



aplicaciones. Un porcentaje menor de benceno se utiliza para la fabricación de cumeno, materia prima en el proceso de producción de fenol y acetona. Más de la mitad del tolueno producido mundialmente se emplea para fabricar benceno por hidrodealquilación, siendo otras de sus aplicaciones la producción de tolueno-diisocianato (TDI) y explosivos (TNT). Los isómeros del xileno más empleados son el *orto*-xileno y *para*-xileno. La demanda es mucho mayor para el *para*-xileno, el cual se utiliza para la producción de ácido tereftálico, compuesto intermedio en la síntesis de polietilentereftalato (PET) y de resinas. Por su parte, el *orto*-xileno se utiliza prácticamente en su totalidad para obtener anhídrido ftálico que se emplea en la obtención de plastificantes, resinas y poliésteres no saturados [1].

### 1.1. Fuentes de hidrocarburos aromáticos

Los BTEX se obtienen de fracciones del petróleo donde se encuentran mezclados con hidrocarburos alifáticos de entre cinco y diez átomos de carbono. Las principales fuentes de estos aromáticos a nivel mundial, que suponen el 95% del benceno necesario para la industria petroquímica, son la gasolina de pirólisis (40% del benceno total) y la gasolina procedente del reformado catalítico (55% del benceno total). El resto del benceno proviene de derivados del carbón, fundamentalmente del gas de coquización [2].

La gasolina de pirólisis es un subproducto en la fabricación de olefinas a partir del craqueo con vapor de hidrocarburos varios (naftas y etano, principalmente) procedentes de la destilación del crudo. Presenta un alto contenido de aromáticos (en torno al 50%), pero se trata de un líquido inestable debido a la presencia de olefinas, diolefinas y algunos compuestos de azufre que deben ser eliminados mediante hidrotratamiento [3].

El reformado catalítico para la fabricación de gasolinas es una operación dentro del refino del petróleo que consiste en tratar la nafta pesada proveniente de la destilación del crudo para aumentar el número de octano de la misma, por transformación de compuestos parafínicos y nafténicos en isoparafínicos y aromáticos. La composición de la gasolina procedente del reformado depende fundamentalmente de las condiciones de operación y del crudo que se esté tratando. Debido al empleo de hidrógeno para la activación del catalizador y para evitar la

formación de coque, en este proceso no se obtienen olefinas. De esta forma, la recuperación de aromáticos resulta más sencilla [4].

Además de las fuentes de BTEX comentadas, la recuperación de benceno de la desaromatización de las gasolinas ha supuesto una fuente adicional creciente de aromáticos. Esto se debe a la cada vez más estricta legislación medioambiental que surgió a principios de los años 90 por la cual el contenido de compuestos aromáticos en los combustibles de automoción había de quedar reducido a límites cada vez más bajos [5].

El precio de los compuestos aromáticos se ha elevado considerablemente durante los últimos años. El benceno, por ejemplo, pasó a costar en 2007 entre 2,2 y 2,5 veces el precio del crudo en volumen, cuando hasta entonces normalmente tenía un valor entre el 1,7 y 1,9 de aquél. Además, en los últimos tiempos el precio del crudo ha estado experimentando una fuerte subida parecida a la que aconteció a principios de 1980, duplicando su precio desde el 2003 [6]. Por tanto, un buen aprovechamiento de la fracción BTEX afecta positivamente a la economía global de los procesos petroquímicos y de refino.

## **1.2. Métodos convencionales de separación de hidrocarburos aromáticos**

La separación de los hidrocarburos aromáticos BTEX de las fracciones de petróleo que los contienen presenta ciertas dificultades. La complejidad de esta separación radica en la proximidad de los puntos de ebullición de los compuestos y en la formación de azeótropos que imposibilitan la utilización de etapas de destilación convencionales [7]. En la tabla 1.1 se recogen las temperaturas de ebullición ( $T_b$ ) a presión atmosférica de algunos compuestos no aromáticos y el benceno, así como las del azeótropo de todos aquéllos con este último.

La separación de los compuestos aromáticos de las fracciones de petróleo puede lograrse a escala industrial mediante tres técnicas diferentes: extracción líquido-líquido, destilación extractiva y destilación azeotrópica. El emplear una u otra depende de la concentración de aromáticos presentes en la corriente a tratar. La primera técnica se utiliza cuando la concentración de aromáticos alcanza valores comprendidos entre el 20 y el 65% en peso, la segunda en el intervalo 65–90% y la tercera cuando el contenido en aromáticos supera el 90% [8].

**Tabla 1.1.** Temperaturas de ebullición ( $T_b$ ) a presión atmosférica de algunos compuestos y sus azeótropos con benceno [4].

Compuesto	$T_b$ , °C	Azeótropo, °C
Benceno	80,1	–
Ciclohexano	80,6	77,7
Hexano	69,0	68,5
Metilciclopentano	71,8	71,5
Heptano	98,4	80,1
2,2-dimetilpentano	79,1	75,9
2,3-dimetilpentano	89,8	79,2
2,4-dimetilpentano	80,8	75,2

La extracción líquido-líquido para la separación de hidrocarburos aromáticos resulta ser la opción más comúnmente extendida en la industria debido a que es una técnica de separación energéticamente eficiente al no requerir operaciones de cambio de fase, como por ejemplo sucede en la destilación. Se trata de una operación de transferencia de materia para separar los componentes de una corriente líquida (alimento) por contacto con otra corriente líquida (disolvente) inmiscible con la primera que presenta afinidad por uno o varios de los componentes del alimento (solutos). La extracción líquido-líquido se basa, por tanto, en la diferencia de solubilidades de los compuestos que forman el alimento en un disolvente, generándose una corriente rica en disolvente y solutos (extracto) y otra corriente prácticamente libre de solutos y disolvente (refinado) [9].

Los disolventes utilizados actualmente en los procesos industriales de extracción líquido-líquido son compuestos orgánicos volátiles entre los que cabe citar el sulfolano (1,1-dióxido de tetrahidrotiofeno), *N*-metil-pirrolidina (NMP), *N*-formilmorfolina (NFM), etilenglicoles y carbonato de propileno [10–24].

El más importante de todos los disolventes extractivos es el sulfolano, y el proceso industrial donde se emplea le debe su nombre: *Sulfolane* (Shell-UOP). Su importancia reside en los superiores valores de selectividad y capacidad de extracción que se consiguen con respecto al resto de disolventes orgánicos, que suponen una reducción del número de etapas de extracción y de la relación disolvente/alimento necesaria, respectivamente, y, por ende, de los costes de operación. El sulfolano fue sintetizado por primera vez en 1940, siendo hoy en día el disolvente más empleado

para la extracción de aromáticos. Hasta 2006, UOP (Universal Oil Products) había cedido 149 de esta unidad en todo el mundo, cifra que ha seguido creciendo desde entonces [25].

El proceso convencional de extracción de hidrocarburos aromáticos *Sulfolane* (Shell–UOP) combina una extracción líquido–líquido con una etapa de recuperación y purificación de los aromáticos puros de la corriente extracto y con una etapa de regeneración del disolvente para su reutilización. Asimismo, incorpora una serie de operaciones adicionales para el tratamiento del refinado. En la figura 1.1 se muestra un esquema del proceso.

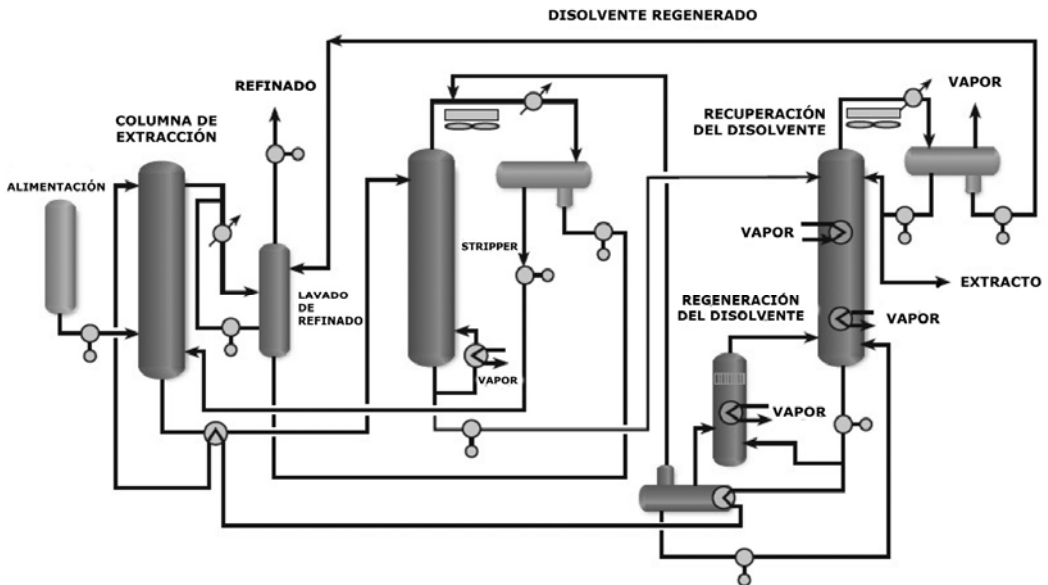


Figura 1.1. Proceso *Sulfolane* (Shell–UOP).

La alimentación se introduce en la columna de extracción en contracorriente con el disolvente. El refinado, prácticamente libre de aromáticos, se extrae por cabeza y la corriente extracto, que contiene la mayor parte de aromáticos y el disolvente, abandona la columna de extracción por cola para pasar a las etapas de purificación de los hidrocarburos aromáticos y regeneración del disolvente.

En la etapa de purificación de los hidrocarburos aromáticos, aquellos compuestos no aromáticos con volatilidades superiores al benceno se eliminan de la corriente

extracto mediante una destilación extractiva, abandonando la columna por cabeza. Esta corriente formada por hidrocarburos no aromáticos ligeros se recircula a la columna de extracción por cola para así desplazar a los hidrocarburos no aromáticos pesados del disolvente, evitando que éstos abandonen la columna por la parte inferior.

La corriente extracto que abandona la columna de destilación extractiva por cola, prácticamente libre de impurezas, se alimenta a la etapa de regeneración del disolvente en la que se obtiene por cabeza la fracción BTEX y por cola el disolvente que se recircula a la etapa de extracción líquido-líquido. La recuperación del benceno es normalmente del 99,9% en peso y la del tolueno del 99,8%, también en peso.

Por su parte, la corriente de refinado, prácticamente libre de compuestos aromáticos, contiene trazas de sulfolano que habrá que eliminar mediante lavado de esta corriente con agua. El sulfolano saturado de humedad se llevará posteriormente a una columna de agotamiento para eliminar el agua. La corriente de refinado libre de aromáticos se almacenará seguidamente para su comercialización.

El proceso descrito anteriormente presenta una serie de limitaciones cuando se emplean disolventes orgánicos convencionales como los ya citados, que pueden resumirse como sigue:

- La mayoría de los disolventes empleados en la actualidad en procesos de extracción en la industria química suponen un riesgo medioambiental, ya que se trata de compuestos orgánicos volátiles (COVs) que generan emisiones a la atmósfera debido a su elevada presión de vapor, siendo además difíciles de recuperar para su reutilización.
- Muchos de los disolventes orgánicos convencionales que muestran elevados valores de selectividad suelen tener baja capacidad de extracción, y viceversa.
- La solubilidad mutua entre los disolventes orgánicos convencionales y los hidrocarburos aromáticos limita la relación disolvente/alimento que se puede emplear. Si la cantidad de disolvente es pequeña en relación al alimento, el disolvente se disolverá en el alimento. Si la relación disolvente/alimento es elevada, será el alimento el que se disuelva en su totalidad en el disolvente. Además, los disolventes orgánicos convencionales no son viables para tratar corrientes con un elevado contenido en aromáticos. En este caso, se formaría una

única fase independientemente de la relación disolvente/alimento que se estuviese utilizando.

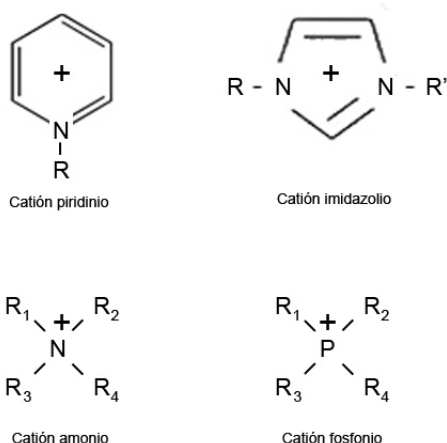
- El proceso de extracción de aromáticos implica una serie de etapas de purificación de la fase extracto y refinado, así como la regeneración del disolvente, que se traducen en un aumento del consumo energético y del inmovilizado [26].
- Si la concentración de aromáticos es inferior al 20% en peso, como por ejemplo la corriente alimento a los hornos de craqueo con vapor de naftas u otros hidrocarburos, el proceso de extracción convencional no es factible [27].

La idea de emplear líquidos iónicos surge por la búsqueda continua de nuevos disolventes que puedan sustituir de manera más eficiente a los disolventes orgánicos que se emplean en la actualidad en la extracción líquido-líquido, solventando si no todas, sí parte de las limitaciones del proceso.

### **1.3. Líquidos iónicos en la separación de hidrocarburos aromáticos**

En la industria química y, especialmente, en el sector petroquímico, las investigaciones centradas en los líquidos iónicos han adquirido un gran interés durante los últimos diez años con un objetivo concreto: buscar disolventes sostenibles con el medio ambiente que reemplacen a los empleados en los actuales procesos y que contribuyan, además, a una disminución de la inversión y de los costes energéticos.

Los líquidos iónicos son sales con un punto de fusión inferior a 100 °C constituidas por iones muy asimétricos y de gran tamaño. Se trata de compuestos incoloros o con cierta tonalidad amarillenta provocada mayormente por la presencia de impurezas. En los líquidos iónicos, el catión puede considerarse la parte más importante del compuesto, responsable del comportamiento químico. Estos suelen ser iones orgánicos con gran capacidad para deslocalizar la carga positiva, impidiendo que se forme una estructura cristalina regular que haría que el líquido iónico presentase un punto de fusión elevado, como de hecho ocurre en las sales inorgánicas. Dentro de los cationes orgánicos, los más comúnmente usados son los imidazolio, piridinio, amonio y fosfonio alquilsustituídos, aunque existen otros como los sulfonio y pirrolidinio. En la figura 1.2 se muestran algunos de estos cationes.



**Figura 1.2.** Principales cationes orgánicos de líquidos iónicos.

Los aniones que se integran en los líquidos iónicos tienen diferentes tamaños y estructuras, siendo los responsables de la mayor parte de propiedades físicas de estos compuestos. Los más sencillos son los halogenuro; de mayor complejidad cabría citar entre otros los tetrafluoroborato ( $[\text{BF}_4]$ ), alquilsulfato ( $[\text{R-SO}_4]$ ), alquilsulfonato ( $[\text{R-SO}_3]$ ), hexafluorofosfato ( $[\text{PF}_6]$ ) y bis(trifluorometilsulfonyl)imida ( $[\text{Tf}_2\text{N}]$ ).

El interés que suscitan los líquidos iónicos reside en sus peculiares propiedades químicas y físicas que hacen de ellos compuestos únicos, a saber:

- Los líquidos iónicos presentan un amplio intervalo de temperaturas en que permanecen en estado líquido, manteniéndose su temperatura de fusión por debajo de 100 °C. Muchos llegan a ser líquidos a temperatura ambiente.
- La temperatura de ebullición de los líquidos iónicos a presión atmosférica es muy elevada, de tal forma que puede considerarse que estos compuestos tienen una presión de vapor despreciable o incluso nula, y son, por tanto, de volatilidad muy reducida a presión atmosférica.
- La temperatura de descomposición de los líquidos iónicos suele estar comprendida en torno a 300–400 °C, lo que implica una buena estabilidad térmica. Además, se trata por lo general de compuestos no inflamables.

- La densidad de los líquidos iónicos se encuentra en el intervalo entre 0,9 y 1,7 kg·m<sup>-3</sup> aunque generalmente alcanzan valores superiores a los del agua, lo que permite una adecuada separación entre fases. La densidad de los líquidos iónicos apenas varía con la temperatura ni con la presencia de impurezas [28].
- La viscosidad suele ser más elevada que la de los disolventes convencionales (dos o tres órdenes de magnitud), pero no lo suficiente como para imposibilitar la transferencia de la sustancia de interés de la fase problema al disolvente. Los valores de viscosidad en los líquidos iónicos están comprendidos entre 0,01 y 1 Pa·s [29].
- Una propiedad clave que hace que un líquido iónico pueda ser utilizado como disolvente es la forma en que interactúa con los solutos. Mientras que con los disolventes moleculares comunes las posibilidades de interacción con los solutos son muy limitadas, los líquidos iónicos, dada su estructura y diversidad, son capaces de múltiples y variadas interacciones. El escenario se vuelve aún mucho más complejo ya que el catión y el anión tienen a su vez sus propias interacciones.
- Los líquidos iónicos son compuestos de polaridad similar a los alcoholes de cadena corta, es decir, toman valores entre los correspondientes al agua y a los disolventes orgánicos clorados. En general, los líquidos iónicos son compuestos que disuelven compuestos polares y que son totalmente inmiscibles con compuestos apolares.

El empleo de líquidos iónicos en la extracción líquido-líquido de hidrocarburos aromáticos de sus mezclas con hidrocarburos alifáticos podría proporcionar al proceso una serie de beneficios, a saber:

- La despreciable o nula presión de vapor de los líquidos iónicos les ha valido el título de *disolventes verdes* al no generar emisiones a la atmósfera.
- La solubilidad de los hidrocarburos aromáticos en los líquidos iónicos es significativamente superior que la de los hidrocarburos alifáticos [30]. Esta característica implica que la selectividad y la capacidad de extracción de los líquidos iónicos pueden ser superiores a las de los disolventes orgánicos convencionales [7].
- Los líquidos iónicos pueden utilizarse para tratar corrientes con un elevado contenido en aromáticos. Como se explicará más adelante (ver capítulo 2), la



mayoría de los sistemas ternarios {alifático + aromático + líquido iónico} son de tipo II, en contraposición con los sistemas en los que intervienen los disolventes convencionales que son de tipo I. Consecuentemente, siempre se podrá fijar una relación disolvente/alimento para la que se produzca una segregación de fases.

- La solubilidad de los líquidos iónicos en los hidrocarburos es varios órdenes de magnitud inferior a la de los hidrocarburos en los líquidos iónicos [30]. Esto implicaría la escasa contaminación del refinado con disolvente, no siendo en ocasiones necesarias las etapas de tratamiento de esta corriente (lavado con agua y agotamiento), disminuyéndose así los costes del proceso.
- La naturaleza no volátil de los líquidos iónicos hace relativamente fácil la recuperación de aromáticos de la corriente extracto mediante una operación tan sencilla como una destilación flash [31], lo que supondría una reducción de etapas en los procesos de separación de la fracción BTEX de las corrientes que los contienen.
- El proceso de extracción de hidrocarburos aromáticos de sus mezclas con alifáticos cuando su concentración es inferior al 20% en peso ha demostrado ser viable cuando se emplean líquidos iónicos [32].

Los dos criterios más importantes que guían la selección de un disolvente para un proceso de extracción son su capacidad y selectividad. Como disolvente de referencia a la hora de establecer si las selectividades y capacidades de un determinado líquido iónico son apropiadas se suele utilizar el sulfolano, ya que es el disolvente más comúnmente empleado en la industria para la extracción líquido-líquido de aromáticos. Un líquido iónico con selectividades y capacidades superiores al sulfolano sería, en principio, un posible candidato para sustituir a éste. No obstante, un proceso de extracción que emplease líquidos iónicos con capacidades inferiores al sulfolano pero mayores selectividades podría resultar también económicamente viable; los gastos correspondientes al inmovilizado serían similares, pero debido al menor coste de regeneración del líquido iónico, los costes anuales disminuirían [32].

Junto con la selectividad y capacidad del líquido iónico deben tenerse en cuenta las propiedades físicas relacionadas con la transferencia de materia entre fases. Así, una baja viscosidad y tensión superficial y, por contra, una alta densidad, tenderán a mejorar el proceso de extracción. La estabilidad térmica y química serán también características deseables.

En resumen, para el caso concreto de la extracción de hidrocarburos aromáticos de sus mezclas con hidrocarburos alifáticos los requerimientos para que un proceso que emplee líquidos iónicos como disolventes sea viable serían [8]:

- Elevada solubilidad de los compuestos aromáticos en el líquido iónico (elevada capacidad de extracción).
- Baja o nula solubilidad de los compuestos alifáticos en el líquido iónico (elevada selectividad).
- Recuperación sencilla del líquido iónico de la fase extracto y refinado.
- Rápida transferencia de materia de la alimentación al líquido iónico, determinada por propiedades físicas tales como la densidad y viscosidad.

El primer trabajo en el que se utilizaron líquidos iónicos en la extracción de hidrocarburos aromáticos de sus mezclas con hidrocarburos alifáticos quedó recogido en un artículo publicado por Selvan y col. en el año 2000 [33]. En este artículo se determinaba el equilibrio líquido-líquido para una mezcla de tolueno y heptano y los líquidos iónicos 1-etil-3-metilimidazolio triyoduro ([emim][I<sub>3</sub>]) y 1-butil-3-metilimidazolio triyoduro ([bmim][I<sub>3</sub>]). Aunque los resultados alcanzados de selectividad y capacidad fueron similares o superiores a los valores del sulfolano, estos líquidos iónicos son extremadamente corrosivos y, por tanto, no resultan adecuados para su uso industrial. En trabajos posteriores se estudiaron sistemas formados por benceno y diferentes alcanos empleando como disolventes extractivos los líquidos iónicos 1-octil-3-metilimidazolio cloruro ([omim][Cl]) [34], 1-hexil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato ([hmim][PF<sub>6</sub>]) y 1-hexil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato ([hmim][BF<sub>4</sub>]) [35]. En estos casos, las selectividades para estos tres líquidos iónicos resultaron ser inferiores a la del sulfolano. Además, los líquidos iónicos basados en el anión hexafluorofosfato se hidrolizan en presencia de agua generando ácido fluorhídrico, lo que los hace totalmente inviables [36].

Después de estos tres primeros trabajos, los estudios centrados en este campo han ido ganando importancia tanto desde el punto de vista académico como industrial. La búsqueda de líquidos iónicos que combinen elevadas capacidades y selectividades, así como que presenten buenas propiedades físico-químicas, ha sido un objetivo claro durante estos últimos años. Los líquidos iónicos basados en el catión imidazolio y piridinio han sido los más utilizados para la extracción de

hidrocarburos aromáticos, pues parecen conferir cierto carácter aromático al líquido iónico mejorando la afinidad de éste por los compuestos aromáticos. Entre los aniones que conforman el líquido iónico los más comúnmente empleados son los bis(trifluorometilsulfonil)imida, tetrafluoroboratos, sulfatos y sulfonatos. Los trabajos publicados hasta la fecha correspondientes a la extracción de aromáticos de sus mezclas con alifáticos quedan recogidos en la bibliografía [33–35, 37–76], incluyendo los correspondientes a esta Tesis [61, 62, 64–66, 70–73].

Entre todas las publicaciones cabe destacar las realizadas por Meindersma y col. [8, 37, 38], que supusieron un importante punto de arranque para el estudio de la separación de hidrocarburos aromáticos y alifáticos. Meindersma y col. iniciaron su trabajo con un barrido de selectividades y capacidades de extracción de sistemas {heptano + tolueno + líquido iónico} para una mezcla tolueno/heptano al 10% en peso en tolueno. Los líquidos iónicos con mejores resultados de selectividad y capacidad fueron el 1–butil–4–metilpiridinio tetrafluoroborato ([4bmpy][BF<sub>4</sub>]), 1–etil–3–metilimidazolio etilsulfato ([emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>]), 1,3– dimetilimidazolio metilsulfato ([mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]) y 1–butil–3–metilimidazolio metilsulfato ([bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]), destacando el líquido iónico [4bmpy][BF<sub>4</sub>] entre todos ellos por presentar selectividades y capacidades de extracción de tolueno superiores a las correspondientes al sulfolano para todo el intervalo de concentraciones. Los otros tres líquidos iónicos que estaban basados en el anión sulfato son muy selectivos y baratos, pero mostraron capacidades de extracción de aromáticos inferiores a las del sulfolano.

Adquieren cierta importancia los trabajos que utilizan líquidos iónicos basados en el anión bis(trifluorometilsulfonil)imida. Este anión confiere carácter hidrófobo al líquido iónico, presenta valores bajos de viscosidad y es químicamente estable [77]. Además, algunos de los líquidos iónicos basados en el anión bis(trifluorometilsulfonil)imida presentan capacidades y selectividades superiores a las del sulfolano [42–44, 64–66, 70, 72], como es el caso del 1–etil–3–metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida ([emim][Tf<sub>2</sub>N]). Sin embargo, son líquidos iónicos de elevado peso molecular, por lo que se requerirá cantidades más elevadas del mismo para lograr una determinada relación molar disolvente/alimento que con otros disolventes. Asimismo, al igual que sucede con el resto de líquidos iónicos con átomos de flúor en el anión, su precio de mercado es elevado [7].

La situación actual, por tanto, parece indicar que, a pesar de que el barrido de líquidos iónicos para la extracción de hidrocarburos aromáticos es amplio y son muchos los datos del equilibrio líquido-líquido obtenidos hasta la fecha, prácticamente ningún líquido iónico cumple con todos los requisitos propuestos por Meindersma y col. [8] para que su empleo como disolvente en la extracción líquido-líquido de aromáticos sea viable.

Fletcher y col. investigaron las interacciones soluto-disolvente e ion-ion en algunas mezclas binarias de líquidos iónicos, estableciendo la influencia de la composición de la mezcla sobre la polaridad, constante dieléctrica, interacciones de los enlaces de hidrógeno y microfluidez de sistemas binarios formados por los líquidos iónicos 1-butil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida ([bmim][Tf<sub>2</sub>N]), 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato ([bmim][PF<sub>6</sub>]) y 1-etil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida ([emim][Tf<sub>2</sub>N]). Sus resultados sugieren el posible empleo de tales mezclas en el diseño y optimización de procesos avanzados de separación, ya que podrían exhibir unas mejores propiedades disolventes que las que presentan sus componentes a título individual [78].

Partiendo de esta premisa, el objetivo central de esta Tesis es el estudio de las mezclas binarias de líquidos iónicos como disolventes en la separación mediante extracción líquido-líquido de aromáticos de sus mezclas con alifáticos. Para ello, se ha elegido como modelo la mezcla de hidrocarburos tolueno/heptano. Mediante este trabajo se pretende estudiar el comportamiento de las mezclas binarias de líquidos iónicos para evaluar la aparición de las posibles sinergias propuestas por Fletcher y col., así como encontrar mezclas binarias formadas por líquidos iónicos con capacidades y selectividades diferentes en las que se alcancen simultáneamente valores de ambas propiedades extractivas que sean superiores a las del sulfolano. Para seleccionar los líquidos iónicos que conformarán las mezclas binarias, se realizarán ensayos de extracción con líquidos iónicos puros. La Tesis se completará con el estudio de la densidad y la viscosidad de algunas de estas mezclas binarias, que son dos de las propiedades físicas a tener en cuenta en la selección de un disolvente para un proceso de extracción.



## **Materiales y métodos**

### **2.1. Materiales**

Los líquidos iónicos utilizados en esta Tesis para la obtención de datos del equilibrio líquido-líquido (ELL) y la determinación de propiedades físicas fueron suministrados por Iolitec GmbH y por Fluka (tabla 2.1). Las purezas de los líquidos iónicos proporcionados por Iolitec GmbH superaron el 99% en peso en todos los casos, su contenido en agua fue inferior al 0,01% y sus impurezas en halogenuros fueron menores del 0,01% en peso, según datos proporcionados por el fabricante. La pureza de los líquidos iónicos suministrados por Fluka fue superior al 97%.

**Tabla 2.1.** Líquidos iónicos empleados en esta memoria como disolvente en los sistemas de extracción.

Abreviatura	Nomenclatura	Proveedor
<i>Líquidos iónicos piridinio-tetrafluoroborato</i>		
[bpy][BF <sub>4</sub> ]	N-butilpiridinio tetrafluoroborato	Iolitec
[hpy][BF <sub>4</sub> ]	N-hexilpiridinio tetrafluoroborato	Iolitec
[2bmpy][BF <sub>4</sub> ]	1-butil-2-metilpiridinio tetrafluoroborato	Iolitec
[3bmpy][BF <sub>4</sub> ]	1-butil-3-metilpiridinio tetrafluoroborato	Iolitec
[4bmpy][BF <sub>4</sub> ]	1-butil-4-metilpiridinio tetrafluoroborato	Iolitec
<i>Líquidos iónicos piridinio-bis(trifluorometilsulfonil)imida</i>		
[epy][Tf <sub>2</sub> N]	N-etilpiridinio bis(trifluorometilsulfonil)imida	Iolitec
[2empy][Tf <sub>2</sub> N]	1-etil-2-metilpiridinio bis(trifluorometilsulfonil)imida	Iolitec
[3empy][Tf <sub>2</sub> N]	1-etil-3-metilpiridinio bis(trifluorometilsulfonil)imida	Iolitec
[4empy][Tf <sub>2</sub> N]	1-etil-4-metilpiridinio bis(trifluorometilsulfonil)imida	Iolitec
[bpy][Tf <sub>2</sub> N]	N-butilpiridinio bis(trifluorometilsulfonil)imida	Iolitec
[2bmpy][Tf <sub>2</sub> N]	1-butil-2-metilpiridinio bis(trifluorometilsulfonil)imida	Iolitec
[3bmpy][Tf <sub>2</sub> N]	1-butil-3-metilpiridinio bis(trifluorometilsulfonil)imida	Iolitec
[4bmpy][Tf <sub>2</sub> N]	1-butil-4-metilpiridinio bis(trifluorometilsulfonil)imida	Iolitec
<i>Líquidos iónicos imidazolio-sulfonato</i>		
[emim][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	1-etil-3-metilimidazolio metanosulfonato	Iolitec
[emim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	1-etil-3-metilimidazolio trifluorometanosulfonato	Iolitec
[emim][CHF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ]	1-etil-3-metilimidazolio 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato	Iolitec
<i>Líquidos iónicos imidazolio-sulfato</i>		
[mmim][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ]	1,3-dimetilimidazolio metilsulfato	Iolitec
[emim][HSO <sub>4</sub> ]	1-etil-3-metilimidazolio hidrogenosulfato	Iolitec
[emim][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ]	1-etil-3-metilimidazolio metilsulfato	Iolitec
[emim][C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>4</sub> ]	1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato	Iolitec
<i>Líquidos iónicos imidazolio-bis(trifluorometilsulfonil)imida</i>		
[mmim][Tf <sub>2</sub> N]	1,3-dimetilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida	Iolitec
[emim][Tf <sub>2</sub> N]	1-etil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida	Iolitec
[mpim][Tf <sub>2</sub> N]	1-metil-3-propilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida	Iolitec
[amim][Tf <sub>2</sub> N]	1-alil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida	Iolitec
[bmim][Tf <sub>2</sub> N]	1-butil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida	Iolitec
[hmim][Tf <sub>2</sub> N]	1-hexil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida	Iolitec
[edim][Tf <sub>2</sub> N]	1-etil-2,3-dimetilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida	Iolitec
[pdmim][Tf <sub>2</sub> N]	1-propil-2,3-dimetilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida	Iolitec
[bdmim][Tf <sub>2</sub> N]	1-butil-2,3-dimetilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida	Iolitec
<i>Líquidos iónicos imidazolio-tetrafluoroborato</i>		
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato	Fluka
[omim][BF <sub>4</sub> ]	1-octil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato	Fluka
<i>Líquidos iónicos imidazolio-hexafluorofosfato</i>		
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato	Iolitec

El tolueno (pureza  $\geq 99,7\%$  en peso) y el heptano (pureza  $\geq 99,5\%$  en peso) fueron suministrados por Sigma–Aldrich, ambos conservados sobre tamices moleculares y con un contenido en humedad inferior al  $0,005\%$  en peso. La acetona (pureza  $\geq 99,5\%$  en peso) utilizada para el análisis por cromatografía de gases proviene de Sigma–Aldrich, igual que la acetona deuterada (acetona- $d_6$ ,  $99,9\%$  átomos de D) y el metanol deuterado (metanol- $d_4$ ,  $99,8\%$  átomos de D), ambos empleados para el análisis por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón. El sulfolano (pureza  $\geq 99,5\%$  en peso) fue proporcionado por Fluka.

Los líquidos iónicos se emplearon tal y como se recibieron del suministrador, sin ninguna purificación adicional, y se almacenaron en desecadores para prevenir su contaminación con la humedad del ambiente. Del mismo modo, la manipulación de los líquidos iónicos se llevó a cabo en una cámara de guantes bajo una atmósfera inerte de nitrógeno seco (Nitrógeno seco S1, Praxair) para evitar su hidratación. En la figura 2.1 se muestra una fotografía de la cámara de guantes.



**Figura 2.1.** Cámara de guantes para la manipulación de los líquidos iónicos.



## **2.2. Ensayos de extracción líquido-líquido**

Los ensayos de extracción líquido-líquido de tolueno de sus mezclas con heptano utilizando líquidos iónicos puros y sus mezclas binarias como disolventes permiten obtener datos del ELL a través de los que se calculan la capacidad de extracción y la selectividad de cada disolvente. En función de estas dos propiedades extractivas se evalúa si el líquido iónico o sus mezclas pueden ser una alternativa al sulfolano.

### **2.2.1. Procedimiento experimental**

Los ensayos de extracción se realizaron en viales de 8 mL con tapón roscado, que proporciona un cierre hermético. En los viales se introdujo la mezcla alimento tolueno/heptano a una determinada concentración. Después de pesar, se adicionaron gravimétricamente sobre los hidrocarburos el líquido iónico puro o mezcla de líquidos iónicos (o el sulfolano cuando proceda), manteniendo constante la relación molar heptano-líquido(s) iónico(s).

Los viales con los hidrocarburos y el disolvente se introdujeron en un agitador-incubador orbital (Vortemp 1550, Labnet) a una temperatura de 313,2 K y una velocidad de agitación de 800 rpm durante un tiempo de 5 h para lograr el equilibrio termodinámico entre las fases. Transcurrido este tiempo de agitación se dejaron reposar, mínimo 12 h, en un bloque termostático (AccuBlock Digital Dry, Labnet) a 313,2 K para asegurar la correcta separación de las fases iónica (extracto) y orgánica (refinado). En la fotografía de la figura 2.2 se muestra el agitador orbital y el bloque termostático. Al cabo de las doce horas se extrajeron muestras de ambas fases para su análisis. Ensayos previos con los líquidos iónicos individuales permitieron comprobar la reproducibilidad del método.

Todas las pesadas realizadas en esta Tesis se llevaron a cabo en una balanza de precisión Mettler Toledo modelo AB104 con una precisión de  $\pm 0,0001$  g. La incertidumbre en la medida de la temperatura fue de  $\pm 0,1$  K.



**Figura 2.2.** Agitador orbital Labnet Vortemp 1550 (izquierda) y bloque termostático Labnet AccuBlock Digital Dry (derecha).

### 2.2.2. Análisis

El análisis de las muestras de las fases iónica y orgánica se ha realizado por dos técnicas diferentes: cromatografía de gases y espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón. Se pretende comparar los resultados obtenidos por las dos técnicas de análisis para evaluar la bondad de los resultados y la posibilidad de utilizar una u otra técnica de análisis según convenga, pues cada una de ellas presenta una serie de ventajas e inconvenientes.

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón es una técnica sencilla que permite analizar los líquidos iónicos de manera directa. Sin embargo, al tratarse de una técnica de análisis que proporciona una señal por protones igualmente apantallados dentro de una molécula, las señales correspondientes a los protones de las cadenas alquílicas de los cationes del líquido iónico y las del heptano quedarán solapadas. La concentración del heptano, en este caso, tendrá que determinarse por diferencia. Si el líquido iónico es muy selectivo, los errores cometidos en la determinación de la concentración del heptano en la fase iónica serán muy acusados.

La cromatografía de gases no permite el análisis directo de los líquidos iónicos pues al tratarse de compuestos no volátiles no se evaporan y quedan retenidos en distintas partes del cromatógrafo, como por ejemplo en el inyector. Mediante esta técnica, la concentración de líquido iónico en la muestra tendrá que determinarse por balance de materia. Por otro lado, la retención del líquido iónico en el inyector y en la precolumna (e incluso en la columna) irá modificando los factores de respuesta del detector con el paso del tiempo debido al ensuciamiento. El factor de respuesta para cada componente deberá determinarse de manera continua mediante el empleo de patrones previamente preparados por pesada. Además, debido a esta retención, el mantenimiento del cromatógrafo de gases debe realizarse con asiduidad para evitar un completo taponamiento de las diferentes partes del equipo.

### **2.2.2.1. Resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$ -RMN)**

Para la preparación de las muestras se disolvieron aproximadamente tres gotas de las fases iónica y orgánica, tomadas con micropipetas Pasteur, en 700  $\mu\text{L}$  de acetona deuterada o metanol deuterado contenidos en tubos RMN de 5 mm de diámetro. El disolvente deuterado para resonancia magnética se seleccionó de acuerdo con la solubilidad de los hidrocarburos y los líquidos iónicos en el mismo.

El espectrómetro utilizado fue un Bruker AV. 500 MHz (figura 2.3) que trabajó empleando la técnica de pulsos con transformada de Fourier (RMN-PFT), apta para muestras diluidas. La frecuencia aplicada fue de 500 MHz (frecuencia constante, campo variable) para así obtener una intensidad de la señal lo suficientemente elevada. El número de barridos necesarios para una buena relación señal/ruido fue de 64. Para la adquisición de datos y procesamiento de espectros se empleó el programa TopSpin.

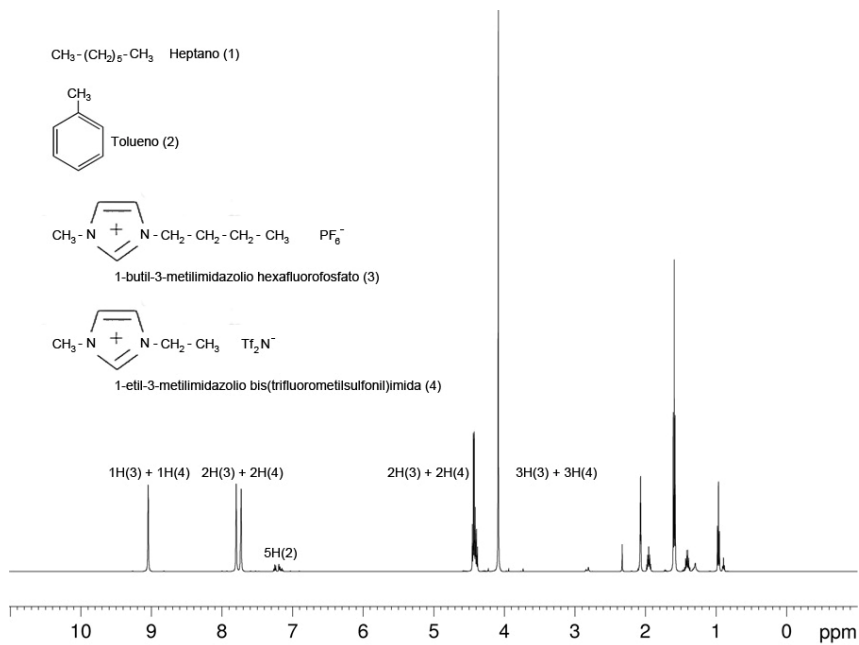
En los espectros  $^1\text{H}$ -RMN se representan las señales correspondientes a la resonancia de los distintos núcleos  $^1\text{H}$  presentes en los compuestos a analizar por aplicación de un campo magnético variable. Los picos de las señales aparecen en orden decreciente del campo aplicado para conseguir su excitación, estableciéndose la posición de la señal con la magnitud adimensional desplazamiento químico (ppm). Un núcleo de protón poco apantallado aparece a campos bajos y, por consiguiente, su desplazamiento químico es bajo. El apantallamiento de un núcleo depende de la geometría de la molécula a la cual pertenece.

Mediante la integración de estas señales puede calcularse la fracción molar de las diferentes sustancias en cada una de las fases. La integración cuantitativa de los picos es proporcional a los moles de hidrógeno asociados a cada pico. Por lo tanto, los moles de un compuesto concreto se obtienen dividiendo el área del pico por el número de átomos de hidrógeno que corresponden a ese pico. Por último, la fracción molar del componente en la mezcla se calcula dividiendo aquella área entre la suma total de áreas.

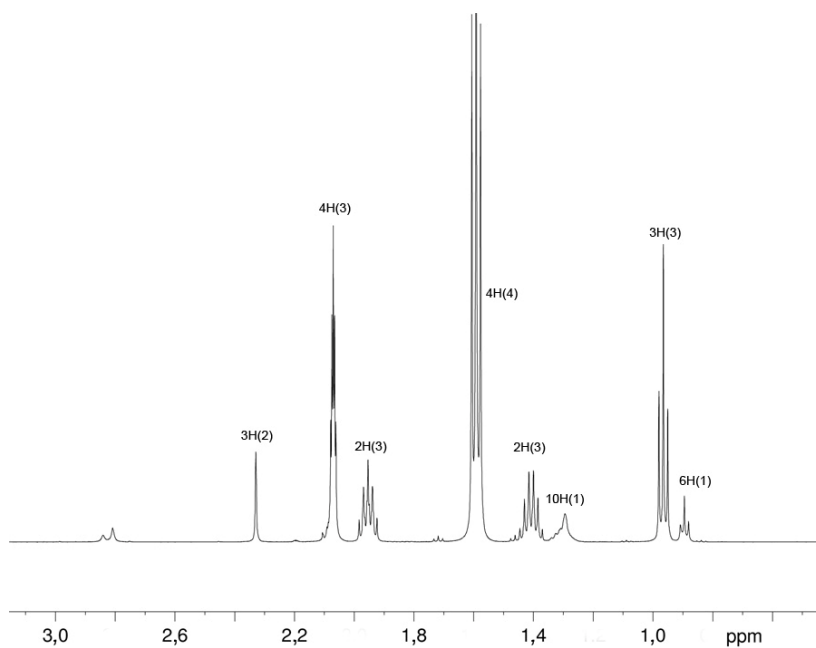


**Figura 2.3.** Espectrómetro Bruker AV. 500 MHz para  $^1\text{H}$ -RMN.

A modo de ejemplo, en la figura 2.4 (a) se ha representado el espectro obtenido para el sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][PF<sub>6</sub>] (3) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (4)}. La zona de este mismo espectro correspondiente a campos bajos se presenta a mayor escala en la figura 2.4 (b). En cada pico se han indicado el número de protones y el compuesto al que pertenecen. Por ejemplo, 5H(2) indica que el pico corresponde a cinco protones del tolueno, y 3H(3) a tres protones del líquido iónico [bmim][PF<sub>6</sub>].



(a) Espectro completo.



(b) Ampliación de la zona del espectro correspondiente a campos bajos.

**Figura 2.4.** Espectro  $^1\text{H}$ -RMN para { heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][ $\text{PF}_6$ ] (3) + [emim][ $\text{Tf}_2\text{N}$ ] (4) }.

No todas las señales se utilizaron para calcular la fracción molar de cada compuesto. Como consecuencia de un mayor apantallamiento en ciertos protones de una molécula no se consigue una relajación completa del núcleo y la señal de ese protón resulta ligeramente inferior. Por ello, los átomos de hidrógeno de los anillos aromáticos e imidazolios, altamente apantallados, no fueron considerados. Para seleccionar las señales adecuadas y estimar la incertidumbre de la técnica de análisis se prepararon patrones de composición conocida y se obtuvieron sus espectros  $^1\text{H}$ -RMN. Los patrones se prepararon por pesada. La desviación estándar máxima entre las fracciones molares gravimétrica y analítica fue de  $\pm 0,003$ .

Las muestras de cada una de las fases se extrajeron por triplicado para su análisis. Los resultados de fracciones molares que se muestran en las tablas 1–10, 14 y 15 del anexo I de esta Tesis son la media de los tres análisis. Las desviaciones estándar ( $u$ ) máximas de las fracciones molares con respecto a la media obtenida aparecen al pie de cada una de estas tablas del anexo I junto con los resultados del ELL.

#### **2.2.2.2. Cromatografía de gases (GC)**

Previo al análisis de las fases por GC se llevó a cabo el análisis por  $^1\text{H}$ -RMN de las muestras de la fase orgánica en el que no se detectó ninguna señal correspondiente a los líquidos iónicos. Por tanto, mediante GC y un balance de materia global del sistema pudieron determinarse las composiciones de las fases iónica y orgánica.

Para la preparación de muestras, aproximadamente 50  $\mu\text{L}$  de cada fase se disolvieron en 1 mL de acetona en viales para GC de 2 mL con ayuda de micropipetas Pasteur. El equipo usado para el análisis fue un cromatógrafo de gases Varian GC-430 (ver figura 2.5) equipado con un muestreador automático Varian CP-8400, un inyector *split/splitless* Varian 1177 y un detector iónico de llama (FID). La columna empleada fue suministrada por Chrompack, modelo CP-Sil 8CB. Se trata de una columna tubular abierta de dimensiones 30 m  $\times$  0,250 mm recubierta de fase estacionaria de 0,25  $\mu\text{m}$  de grosor. Para retener el líquido iónico se colocó una precolumna de sílice fundida sin revestimiento de 5 m  $\times$  0,250 mm. El gas portador, helio, fue proporcionado por Praxair con una pureza del 99,9999%.



**Figura 2.5.** Cromatógrafo de gases Varian, modelo GC-430.

En cada análisis se introdujo 1  $\mu\text{L}$  de muestra en el inyector con un *split* (división del flujo) de 1:100. La temperatura del inyector para asegurar la completa vaporización de los compuestos fue de 523,2 K. El horno de la columna operaba en isoterma a una temperatura de 363,2 K. El tiempo de análisis fue de 3 min. La temperatura del detector FID se fijó en 523,2 K. El caudal de gas portador fue constante e igual a 2  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Para la adquisición de datos y el procesamiento de los cromatogramas se utilizó el programa Galaxie.

Para determinar la concentración de tolueno y heptano se utilizó un método de normalización de áreas con factores de respuesta. Para ello, se emplearon patrones de concentración conocida de tolueno y heptano. Los patrones se prepararon por pesada. El tolueno se fijó como compuesto de referencia al que se le asignó un factor de respuesta  $f_2 = 1$ . El factor de respuesta del heptano ( $f_1$ ) se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$f_1 = \frac{A_2}{A_1} \cdot \frac{w_1}{w_2} \quad [2.1]$$

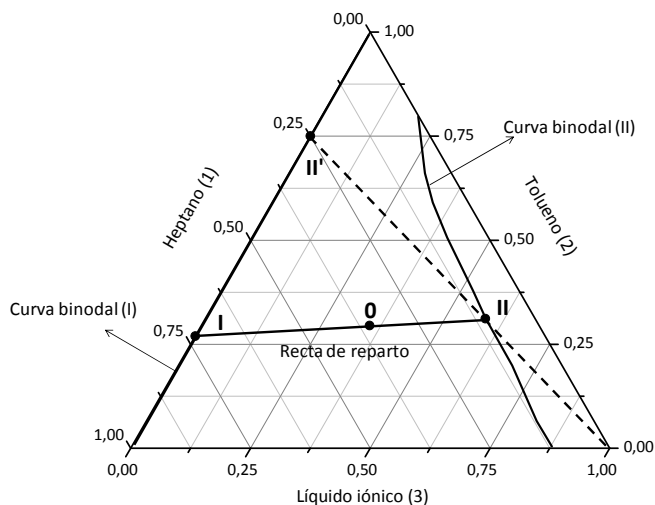
donde  $A_2$  es el área correspondiente a la señal del tolueno,  $A_1$  el área del heptano, y  $w_2$  y  $w_1$  las fracciones másicas de tolueno y heptano, respectivamente. Una vez calculados los factores de respuesta, las áreas obtenidas para el análisis de cada muestra se corrigen con estos valores y se calcula el porcentaje en peso de tolueno y heptano presente en cada muestra analizada. Debido al ensuciamiento del cromatógrafo de gases con el líquido iónico, los factores de respuesta se modifican con el tiempo, por lo que se hizo necesario determinarlos siempre previamente al análisis de cada conjunto de muestras.

Las muestras de cada fase se extrajeron por triplicado y cada una de ellas se inyectó seis veces en el cromatógrafo de gases. Las fracciones molares de la fase orgánica se obtienen directamente del análisis, ya que en esta fase no se detectó presencia de líquido iónico. En las tablas 2–4, 11–13 y 16–21 del anexo I se muestran los resultados para esta fase junto con las desviaciones estándar máximas obtenidas.

Las fracciones molares de la fase iónica (II) se calcularon por balance de materia a partir de las composiciones del alimento, de la fase orgánica y del análisis por GC de la fase iónica. De este último se obtiene la relación entre las fracciones molares de tolueno (2) y heptano (1) en la fase iónica:  $\left[ \frac{x_2''}{x_1''} \right]$ .

En la figura 2.6 se ha representado el diagrama triangular que normalmente muestran los sistemas formados por {heptano + tolueno + líquido iónico}. Según la clasificación hecha por Sørensen y col., este tipo de diagramas corresponde a un sistema de tipo II con un par totalmente miscible (tolueno y heptano) y dos pares parcialmente miscibles (tolueno–líquido iónico, heptano–líquido iónico) [79]. La curva binodal o de solubilidad en estos sistemas tipo II se divide en dos ramas: una correspondiente a las composiciones de la fase orgánica (I) y otra a las de la fase iónica (II). La rama de la curva binodal correspondiente a la fase orgánica aparece sobre uno de los lados del diagrama triangular, ya que en esta fase no existe líquido iónico. Las rectas de reparto unen las composiciones de las dos fases conjugadas (I y II) pasando por el punto representativo de la composición del alimento (0). La relación entre las fracciones molares de tolueno y heptano en la fase iónica viene representada por el punto II'.





**Figura 2.6.** Diagrama triangular para el sistema {heptano + tolueno + líquido iónico}.

El balance de materia global aplicado al sistema viene dado por la siguiente ecuación:

$$m_0 = m_I + m_{II} \quad [2.2]$$

donde  $m_0$  son los moles totales de la fase alimento,  $m_I$  los de la fase orgánica y  $m_{II}$  de la fase iónica. Por otra parte, el balance de materia global aplicado a un componente  $i$  resulta:

$$x_i^0 \cdot m_0 = x_i^I \cdot m_I + x_i^{II} \cdot m_{II} \quad [2.3]$$

Sustituyendo la ecuación [2.2] en la ecuación [2.3] y reordenando términos se llega a:

$$\frac{m_{II}}{m_I} = \frac{x_i^0 - x_i^I}{x_i^{II} - x_i^0} \quad [2.4]$$

Aplicando la ecuación [2.4] al heptano (1) y al tolueno (2) se obtiene la siguiente igualdad:

$$\frac{x_1^0 - x_1'}{x_2^0 - x_2'} = \frac{x_1'' - x_1^0}{x_2'' - x_2^0} \quad [2.5]$$

Por último, despejando en la ecuación [2.5] y utilizando la relación entre fracciones molares del tolueno y el heptano en la fase iónica se obtiene la expresión [2.6] para el cálculo de la fracción molar del heptano (1) en la fase iónica (II):

$$x_1'' = \frac{x_1 \cdot (x_2^0 - x_2') - x_2 \cdot (x_1^0 - x_1')}{(x_2^0 - x_2') - \left[ \frac{x_2''}{x_1''} \right] \cdot (x_1^0 - x_1')} \quad [2.6]$$

Conocida  $x_1''$ , la fracción molar del tolueno (2) en la fase iónica (II) se calcula mediante la relación de fracciones molares en esta fase y, a continuación, la fracción molar del líquido iónico se determina por diferencia.

En las tablas 2–4, 11–13 y 16–21 del anexo I se muestran las fracciones molares de los hidrocarburos en la fase iónica y las desviaciones estándar máximas calculadas mediante propagación de errores.

### 2.3. Determinación de las propiedades físicas

Las propiedades físicas que se han determinado en esta Tesis son la densidad y la viscosidad de ciertas mezclas binarias de líquidos iónicos que presentaron valores de capacidad y selectividad superiores al sulfolano.

Para cada mezcla binaria de líquidos iónicos se prepararon de forma gravimétrica diez mezclas de diferente composición, abarcando el intervalo completo de composiciones, en viales de 8 mL provistos de un tapón roscado que proporciona un cierre hermético.

Para asegurar la miscibilidad total de los líquidos iónicos que forman las mezclas, una vez preparados los viales con la cantidad correspondiente de cada líquido iónico puro, se depositaron en el agitador orbital Labnet Vortemp 1550 de la figura 2.2, donde permanecieron durante 2 horas a 312,2 K y 800 rpm. La temperatura seleccionada para la agitación permite disminuir la viscosidad de los líquidos iónicos y

favorecer la mezcla. Una vez concluida la etapa de mezcla se determinaron sus propiedades físicas.

### **2.3.1. Densidad**

Las medidas de densidad de los líquidos iónicos y de sus mezclas binarias se obtuvieron mediante un densímetro Anton Paar DMA-5000 de tubo oscilante en U, cuya fotografía se muestra en la figura 2.7. Las mediciones se realizaron en el intervalo de temperaturas (293,15–353,15) K a presión atmosférica inyectando aproximadamente 1 mL del líquido cuya densidad se quiere determinar. La incertidumbre en la determinación de la temperatura fue de 0,01 K. El método utilizado permite una medida precisa de la densidad independientemente de la viscosidad del fluido. La calibración y limpieza del equipo fue comprobada antes de cada medida mediante el chequeo de la densidad de agua ultrapura a 293,15 K.

La precisión del equipo, proporcionada por el fabricante, fue igual a  $\pm 0,000001 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , mientras que la incertidumbre estimada a partir de las determinaciones de densidad por triplicado de los líquidos iónicos puros fue inferior a  $\pm 0,00001 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

### **2.3.2. Viscosidad**

Las viscosidades dinámicas de los líquidos iónicos puros y las diferentes mezclas binarias se determinaron en un Microviscosímetro Automático Anton Paar (AMVn) a presión atmosférica y en el intervalo de temperaturas (293,15–353,15) K. La temperatura en las mediciones se controló mediante un sensor Pt100 con una resolución de 0,01 K. en la figura 2.7 se muestra una fotografía del viscosímetro. El principio de medición del AMVn es el de caída de bola, el cual consiste en la determinación del tiempo que tarda en caer una bola de densidad conocida en el interior de un capilar lleno con el líquido cuya viscosidad se quiere determinar. Mediante este tiempo de caída y las constantes de calibración del capilar, que dependen de las características del capilar y la bola, se obtiene el valor de la viscosidad. El capilar empleado tiene un diámetro interno de 3,0 mm y un volumen total de 400  $\mu\text{L}$ . El diámetro de la bola es de 2,5 mm. La calibración del capilar fue suministrada por el proveedor del equipo mediante mediciones con fluidos estándar de viscosidad conocida. La precisión del equipo fue del  $\pm 0,1\%$  y la incertidumbre estimada en las medidas fue inferior al  $\pm 0,5\%$ .



**Figura 2.7.** Densímetro Anton Paar DMA-5000 (izquierda) y viscosímetro AMVn Anton Paar (derecha).



## **Comportamiento de mezclas binarias de líquidos iónicos en la extracción de aromáticos**

### **3.1. Introducción**

El objetivo de este capítulo ha sido determinar el comportamiento que pueden presentar las mezclas binarias de líquidos iónicos en la extracción líquido-líquido de tolueno de heptano. Para ello, se han obtenido los valores de los coeficientes de reparto (medida de la capacidad de extracción del disolvente) y la selectividad de varios sistemas {heptano + tolueno + mezcla binaria de líquidos iónicos}. Las selectividades y los coeficientes de reparto se han calculado a partir de los resultados

experimentales del ELL y se han comparado con los correspondientes al sulfolano. Se ha seleccionado una mezcla alimento tolueno/heptano al 10,5% molar de tolueno. La relación disolvente/alimento ha sido 0,9 en todos los casos y las condiciones de operación de los ensayos de 313,2 K de temperatura y presión atmosférica.

En primer lugar, se han obtenido los valores de selectividad y coeficiente de reparto para las mezclas binarias formadas por los líquidos iónicos [bmim][PF<sub>6</sub>], [bmim][Tf<sub>2</sub>N] y [emim][Tf<sub>2</sub>N]. El estudio de las mezclas binarias formadas por estos tres líquidos iónicos ha permitido evaluar la posible aparición de las sinergias sugeridas por Fletcher y col. para estos sistemas [78]. Asimismo, este estudio ha servido para la puesta a punto del procedimiento experimental y las técnicas de análisis para posteriores ensayos de extracción.

A continuación, se han determinado los coeficientes de reparto y las selectividades de otras seis mezclas binarias de líquidos iónicos en la extracción de tolueno de su mezcla con heptano. Se pretende contrastar estos resultados con los obtenidos en las tres mezclas binarias anteriores y confirmar, así, el comportamiento que pueda presentar este tipo de sistemas en la extracción de aromáticos. Para la selección de los líquidos iónicos que han conformado las seis mezclas se ha tomado como base el estudio realizado por Meindersma y col. [8]. Así, se han escogido los líquidos iónicos [bmim][BF<sub>4</sub>] y [4bmpy][BF<sub>4</sub>], por presentar capacidades y selectividades comparables a las del sulfolano, y los líquidos iónicos [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] y [omim][BF<sub>4</sub>], por mostrar selectividades y capacidades, respectivamente, muy superiores a las del sulfolano.

### **3.2. Mezclas binarias de [bmim][PF<sub>6</sub>], [bmim][Tf<sub>2</sub>N] y [emim][Tf<sub>2</sub>N]**

En la tabla 1.1 del anexo I se muestran los datos del ELL del sistema {heptano + tolueno + sulfolano} a 313,2 K y presión atmosférica para una concentración de tolueno de 10,5% molar en la mezcla alimento tolueno/heptano y una relación disolvente/alimento de 0,9. Los datos del ELL correspondientes a este ensayo se obtuvieron mediante análisis por <sup>1</sup>H-RMN de las fases conjugadas.

En las tablas 2–4 del anexo I de esta Tesis se muestran los resultados del ELL de los sistemas {heptano + tolueno + mezclas binarias de líquidos iónicos [bmim][PF<sub>6</sub>], [bmim][Tf<sub>2</sub>N] o [emim][Tf<sub>2</sub>N]} con diferentes composiciones ( $\Phi$ ). Los resultados del

ELL para estos ensayos se obtuvieron mediante el análisis de ambas fases por GC y  $^1\text{H}$ -RMN.

A partir de los resultados del ELL pueden determinarse los coeficientes de reparto del heptano ( $D_1$ ), del tolueno ( $D_2$ ) y la selectividad ( $\alpha_{2,1}$ ) de los líquidos iónicos y de sus mezclas en el proceso de extracción. Las siguientes ecuaciones muestran el procedimiento de cálculo seguido:

$$D_1 = \frac{x_1^{\text{II}}}{x_1^{\text{I}}} \quad [3.1]$$

$$D_2 = \frac{x_2^{\text{II}}}{x_2^{\text{I}}} \quad [3.2]$$

$$\alpha_{2,1} = \frac{x_2^{\text{II}} x_1^{\text{I}}}{x_2^{\text{I}} x_1^{\text{II}}} = \frac{D_2}{D_1} \quad [3.3]$$

donde  $x$  es la fracción molar, los superíndices  $I$  y  $II$  se refieren a las fases orgánica e iónica, respectivamente, y los subíndices  $1$  y  $2$  al heptano y tolueno, en ese orden. En las tablas 1–4 del anexo I se muestran los valores de  $D_1$ ,  $D_2$  y  $\alpha_{2,1}$  junto con los resultados experimentales del ELL.

En todas las mezclas ensayadas, los líquidos iónicos fueron completamente miscibles en todas las proporciones, incluso a temperatura ambiente. Esto se comprobó por la aparición de dos únicas fases perfectamente diferenciadas: la fase orgánica (refinado) y la fase iónica (extracto).

Por otra parte, la ausencia de líquidos iónicos en la fase orgánica, que se observó mediante el análisis por  $^1\text{H}$ -RMN, supondría una ventaja del proceso de extracción de aromáticos con respecto al empleo de disolventes orgánicos volátiles, ya que se eliminarían las etapas de purificación de esta fase (refinado) para recuperar el disolvente. Por contraposición, en la tabla 1 del anexo I se comprueba la presencia de sulfolano en la fase orgánica, poniéndose de manifiesto la necesidad de purificar el refinado para recuperar este disolvente.



En las figuras 3.1–3.3 se han representado las selectividades y los coeficientes de reparto del tolueno de los sistemas {heptano + tolueno + mezclas binarias de [bmim][PF<sub>6</sub>], [bmim][Tf<sub>2</sub>N] y [emim][Tf<sub>2</sub>N]} para diferentes composiciones de la mezcla ( $\Phi$ ). La línea horizontal discontinua muestra estos mismos valores para el sulfolano (tabla 1 del anexo I). Asimismo, en estos gráficos se han incorporado los valores de selectividad y coeficientes de reparto del tolueno de las distintas mezclas binarias de líquidos iónicos asumiendo un comportamiento ideal de las mismas.

Cuando el comportamiento de una mezcla de disolventes es ideal, la composición de un soluto en esa mezcla se puede calcular a partir de las solubilidades de ese soluto en los disolventes puros, según el modelo logarítmico–lineal que se describe a continuación:

$$\ln x_{i,ideal} = \sum_j \Phi_j \cdot \ln x_i^j \quad [3.4]$$

donde  $x$  es la fracción molar de soluto,  $\Phi$  es la fracción molar del disolvente en la mezcla de disolventes, el subíndice  $i$  se refiere al soluto, y el subíndice  $j$  a los disolventes puros que componen la mezcla.

El modelo logarítmico–lineal ha sido utilizado previamente para representar la solubilidad de solutos sólidos y gaseosos en mezclas de disolventes [80–87]. Según la clasificación hecha por Maitra y Bagchi, este modelo resulta válido si al representar el logaritmo neperiano de las solubilidades experimentales del soluto en la mezcla de disolventes ( $j+k$ ) frente a la fracción molar de uno de los disolventes en la mezcla no aparece ningún máximo, esto es:  $\ln x_j \geq \ln x_{j+k} \geq \ln x_k$ . En este caso, se considera que no existen interacciones entre los disolventes de la mezcla y el comportamiento de la misma es ideal [86]. Si por el contrario, existiese un máximo en los valores de solubilidad del soluto en la mezcla de disolventes, se producirían desviaciones de la idealidad que se cuantifican por el valor de la solubilidad de exceso [82],  $x_i^E$ :

$$\ln x_i^E = \ln x_{i,real} - \sum_j \Phi_j \cdot \ln x_i^j \quad [3.5]$$

Para desarrollar la expresión de la ecuación [3.5] se parte de la condición de equilibrio del sistema, que implica la igualdad de los potenciales químicos de cada componente  $i$  en la fase orgánica (I) e iónica (II):

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad [3.6]$$

Según el trabajo realizado por Lorimer, el potencial químico de una fase formada por varios disolventes equivale al sumatorio del producto de los potenciales químicos de cada disolvente puro por la fracción molar del mismo en la mezcla de disolventes [81]. Por tanto, el potencial químico de la fase iónica que está formada por dos líquidos iónicos es:

$$\mu_i^{II} = \sum_j \Phi_j \cdot \mu_i^j \quad [3.7]$$

El potencial químico de un soluto en un disolvente (o mezcla de disolventes) se define como:

$$\mu_i^j = \mu_i^{0(j)} + RT \cdot \ln x_i^j \cdot \gamma_i^j \quad [3.8]$$

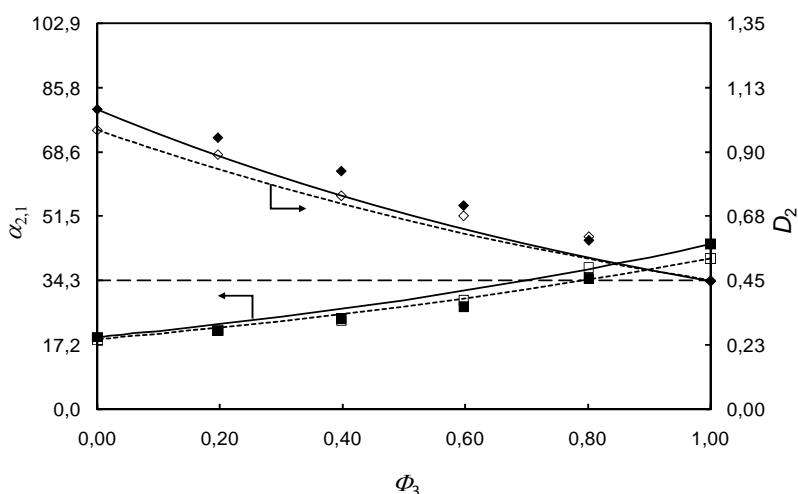
donde  $\mu_i^{0(j)}$  es el potencial químico estándar del soluto puro en el disolvente  $j$ ,  $\gamma_i^j$  el coeficiente de actividad del compuesto  $i$  en el disolvente  $j$ ,  $R$  la constante universal de los gases ideales y  $T$  la temperatura. Sustituyendo la ecuación [3.8] en [3.7] se llega a la expresión para el cálculo de la solubilidad del soluto  $i$  en la fase iónica:

$$\ln x_i^{II} = \sum_j \Phi_j \cdot \ln x_i^j + \sum_j \Phi_j \cdot \ln \frac{\gamma_i^j}{\gamma_i^{II}} + \frac{\sum_j \Phi_j \cdot \mu_i^{0(j)} - \mu_i^{0(II)}}{R \cdot T} \quad [3.9]$$

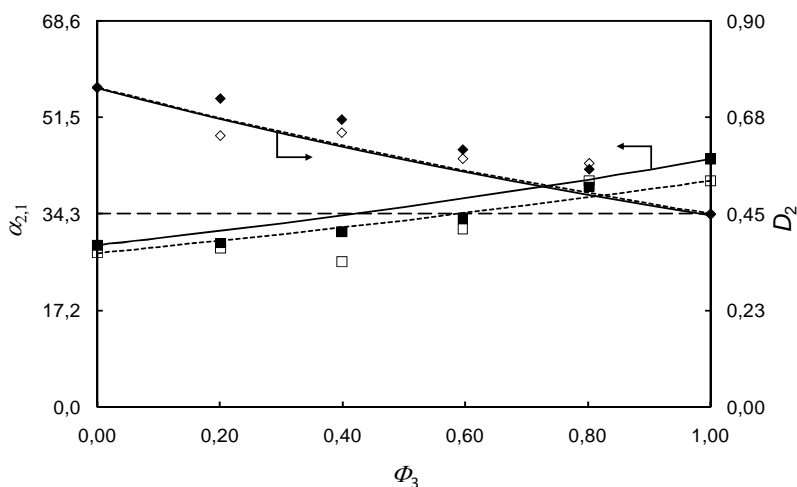
Al comparar las ecuaciones [3.9], [3.4] y [3.5] se comprueba que el primer sumando del segundo término corresponde al cálculo de la solubilidad ideal mediante el modelo logarítmico-lineal. El segundo sumando representa la relación entre los coeficientes de actividad de la mezcla de disolventes y los disolventes puros, y el tercer sumando da una idea de la energía libre de transferencia de los solutos al disolvente [81]. Si el comportamiento de la mezcla es ideal, el segundo y tercer sumando son nulos y no existe solubilidad de exceso.

Cuando esto sucede, la solubilidad del soluto  $i$  en la fase iónica puede calcularse a partir de las solubilidades en los disolventes puros según la ecuación [3.4].

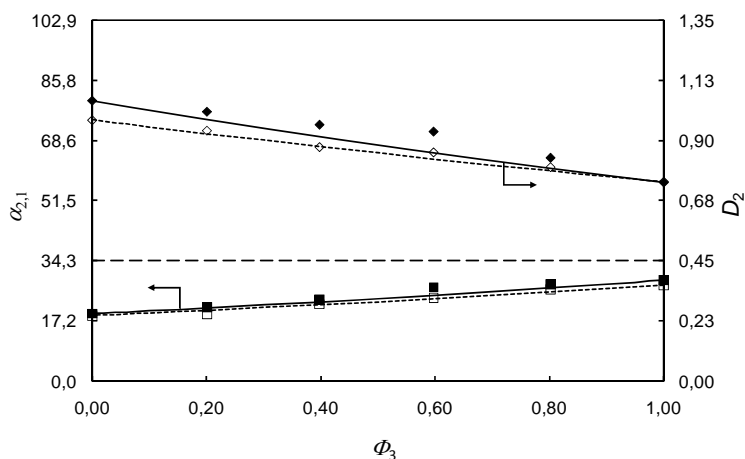
La disolución de tolueno y heptano en la fase iónica se traducirá en un cambio proporcional en las concentraciones de tolueno y heptano en la fase orgánica, ya que ambas fases son conjugadas entre sí. Por tanto, el modelo logarítmico-lineal de la ecuación [3.4] se ha utilizado también para calcular las composiciones ideales de tolueno y heptano en la fase orgánica a partir de las solubilidades que se obtienen en esa fase al trabajar con líquidos iónicos puros. Las composiciones de tolueno y heptano en ambas fases fueron calculadas a partir de los análisis realizados tanto por GC como por  $^1\text{H}$ -RMN. A partir de estas composiciones se determinaron los valores de  $D_2$  y  $\alpha_{2,1}$  ideales según las ecuaciones [3.1], [3.2] y [3.3].



**Figura 3.1.** Selectividad ( $\blacksquare, \square$ ) y coeficiente de reparto ( $\diamond, \blacklozenge$ ) del tolueno del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][PF<sub>6</sub>] (3) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9) en función de la fracción molar de la mezcla binaria de líquido iónicos ( $\Phi_3$ ). Los símbolos rellenos representan los resultados obtenidos por GC y los huecos por  $^1\text{H}$ -RMN. La línea discontinua horizontal muestra la selectividad y coeficiente de reparto correspondiente al sulfolano en iguales condiciones. Las curvas continuas y punteadas representan los valores de selectividad y coeficiente de reparto de las mezclas binarias de líquidos iónicos asumiendo un comportamiento ideal determinados por GC y  $^1\text{H}$ -RMN, respectivamente.



**Figura 3.2.** Selectividad (■, □) y coeficiente de reparto (◇, ◆) del tolueno del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][PF<sub>6</sub>] (3) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9) en función de la fracción molar de la mezcla binaria de líquido iónicos ( $\Phi_3$ ). Los símbolos rellenos representan los resultados obtenidos por GC y los huecos por  $^1\text{H-RMN}$ . La línea discontinua horizontal muestra la selectividad y coeficiente de reparto correspondiente al sulfolano en iguales condiciones. Las curvas continuas y punteadas representan los valores de selectividad y coeficiente de reparto de las mezclas binarias de líquidos iónicos asumiendo un comportamiento ideal determinados por GC y  $^1\text{H-RMN}$ , respectivamente.



**Figura 3.3.** Selectividad (■, □) y coeficiente de reparto (◇, ◆) del tolueno del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (3) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9) en función de la fracción molar de la mezcla binaria de líquido iónicos ( $\Phi_3$ ). Los símbolos rellenos representan los resultados obtenidos por GC y los huecos por  $^1\text{H-RMN}$ . La línea discontinua horizontal muestra la selectividad y coeficiente de reparto correspondiente al sulfolano en iguales condiciones. Las curvas continuas y punteadas representan los valores de selectividad y coeficiente de reparto de las mezclas binarias de líquidos iónicos asumiendo un comportamiento ideal determinados por GC y  $^1\text{H-RMN}$ , respectivamente.

Como puede observarse en las figuras 3.1–3.3 y en las tablas 2–4 del anexo I, los resultados obtenidos mediante análisis por GC y por  $^1\text{H}$ -RMN son prácticamente coincidentes. Las diferencias (medidas como error relativo) entre los resultados del ELL por ambas técnicas no superan el 2%. Las discrepancias que pueden observarse en los valores de selectividad pueden ser debidas al solapamiento de los protones del heptano con los correspondientes a la cadena alquílica del catión imidazolio del líquido iónico. Sin embargo, al no tratarse de líquidos iónicos altamente selectivos, los errores en la determinación de la composición de heptano por diferencia son pequeños. Estos resultados ponen de manifiesto la validez de ambas técnicas de análisis para determinar las composiciones del ELL de la fase orgánica e iónica en los ensayos de extracción.

Igualmente, en las figuras 3.1–3.3 y en las tablas 2–4 del anexo I puede comprobarse que los valores de los coeficientes de reparto del tolueno y la selectividad para las tres mezclas binarias de los líquidos iónicos [bmim][PF<sub>6</sub>], [bmim][Tf<sub>2</sub>N] y [emim][Tf<sub>2</sub>N] son prácticamente coincidentes con los que predice el comportamiento ideal. Así, no aparecen sinergias en las propiedades extractivas por interacción entre los diferentes aniones y/o cationes que conforman las mezclas binarias de líquidos iónicos, como Fletcher y col. presuponían podía suceder [78].

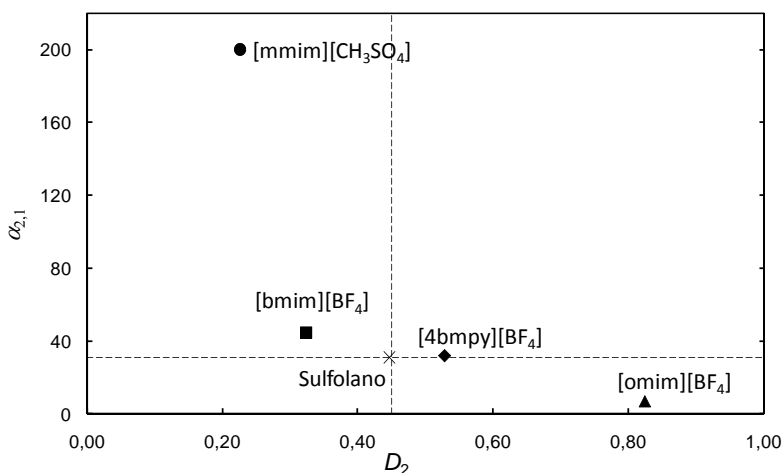
Por otro lado, las mezclas {[bmim][PF<sub>6</sub>] (3) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (4)} (figura 3.1) y {[bmim][PF<sub>6</sub>] (3) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (4)} (figura 3.2) logran alcanzar simultáneamente valores de coeficientes de reparto del tolueno y selectividades superiores a los correspondientes al sulfolano para  $\Phi_3 = 0,8$  aproximadamente y, por tanto, serían en principio una alternativa para este disolvente orgánico. En trabajos anteriores, como por ejemplo el publicado por Lababidi y col. en 2006, ya se proponía el empleo de mezclas de disolventes orgánicos convencionales para equilibrar la selectividad y capacidad de extracción en el proceso [88]. En este caso, es la mezcla binaria de dos líquidos iónicos la que parece conducir a una mejora de propiedades extractivas al combinar aquéllos con alta selectividad, como es el caso del líquido iónico [bmim][PF<sub>6</sub>], con otros que presenten elevada capacidad de extracción, como sucede en el caso de los líquidos iónicos [bmim][Tf<sub>2</sub>N] y [emim][Tf<sub>2</sub>N].

### 3.3. Mezclas binarias de [bmim][BF<sub>4</sub>], [omim][BF<sub>4</sub>], [4bmpy][BF<sub>4</sub>] y [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]

En las tablas 5–10 del anexo I de esta Tesis se recogen los resultados del ELL de los sistemas {heptano + tolueno + mezclas binarias de los líquidos iónicos [bmim][BF<sub>4</sub>], [omim][BF<sub>4</sub>], [4bmpy][BF<sub>4</sub>] y [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]}. El análisis de las fases iónica y orgánica se ha llevado a cabo por <sup>1</sup>H-RMN. Los valores de los coeficientes de reparto del heptano ( $D_1$ ) y del tolueno ( $D_2$ ), así como la selectividad ( $\alpha_{2,1}$ ), se han calculado a partir de los datos del ELL mediante las ecuaciones [3.1], [3.2] y [3.3], mostrándose los resultados también en las tablas 5–10 del anexo I junto con los resultados experimentales del ELL.

Los cuatro líquidos iónicos utilizados en estos ensayos de extracción resultaron ser miscibles entre sí en todas las proporciones. En todos los experimentos realizados se observó únicamente la coexistencia de la fase orgánica e iónica. Además, los análisis por <sup>1</sup>H-RMN de la fase orgánica revelaron también la inmiscibilidad de los líquidos iónicos en los hidrocarburos al aparecer en los espectros sólo las señales correspondientes al tolueno y al heptano.

En la figura 3.4 se ha representado la selectividad frente al coeficiente de reparto del tolueno de los sistemas {heptano + tolueno + líquido iónico puro}. El sulfolano se ha elegido como compuesto de referencia. Los resultados mostrados en la figura 3.4 son comparables a los obtenidos por Meindersma y col. [8]: alta selectividad para el líquido iónico [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>], elevado coeficiente de reparto del tolueno para el líquido iónico [omim][BF<sub>4</sub>] y valores próximos a los del sulfolano para los líquidos iónicos [bmim][BF<sub>4</sub>] y [4bmpy][BF<sub>4</sub>]. El comportamiento observado en estos cuatro compuestos puede describirse, fundamentalmente, en función de la estructura del catión que conforma el líquido iónico. Por un lado, las cadenas alquílicas de gran longitud implican mayores solubilidades de los compuestos aromáticos y alifáticos en el líquido iónico, que conducen necesariamente a elevados coeficientes de reparto y selectividades bajas. Esto se comprueba en el mayor valor de  $D_2$  y menor valor de  $\alpha_{2,1}$  para el líquido iónico [omim][BF<sub>4</sub>] al compararlo con el [bmim][BF<sub>4</sub>]. Por otro lado, el catión piridinio es más aromático que el catión imidazolio, y muestra más afinidad por los compuestos aromáticos, resultando unos coeficientes de reparto del tolueno superiores. Este comportamiento se aprecia en el valor de  $D_2$  para el [4bmpy][BF<sub>4</sub>] superior al del [bmim][BF<sub>4</sub>].



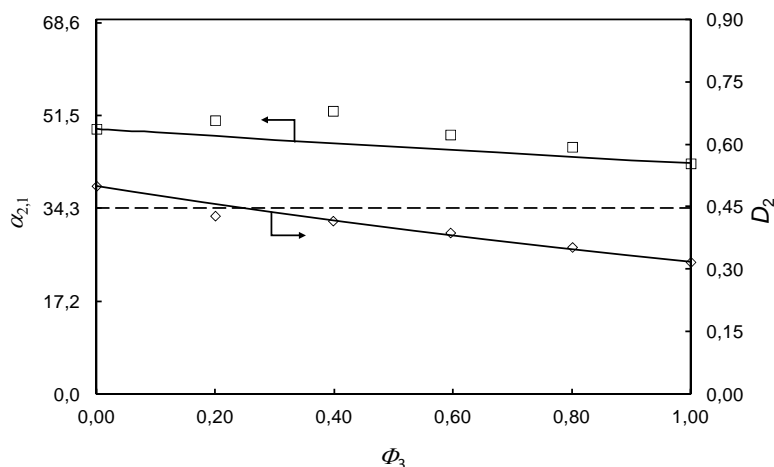
**Figura 3.4.** Selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) y coeficientes de reparto del tolueno ( $D_2$ ) de los sistemas {heptano (1) + tolueno (2) + líquidos iónicos o sulfolano (3)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9): \*, sulfolano; ◆, [4bmpy][BF<sub>4</sub>]; ■, [bmim][BF<sub>4</sub>]; ▲, [omim][BF<sub>4</sub>]; ●, [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>].

En las figuras 3.5–3.10 se han representado los resultados de selectividades y coeficientes de reparto del tolueno de los sistemas {heptano + tolueno + mezclas binarias de los líquidos iónicos [bmim][BF<sub>4</sub>], [omim][BF<sub>4</sub>], [4bmpy][BF<sub>4</sub>] y [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]} junto con los valores correspondientes al sulfolano y los calculados a partir del modelo logarítmico–lineal de solubilidad ya mostrado en la ecuación [3.4].

Como puede observarse, los valores de selectividad y coeficiente de reparto para las seis mezclas binarias de líquidos iónicos ensayadas (figuras 3.5–3.10) se ajustan a los resultados que cabría esperar para un comportamiento ideal. Las desviaciones más acusadas que se observan para la selectividad en las mezclas {[4bmpy][BF<sub>4</sub>] + [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]} y {[omim][BF<sub>4</sub>] + [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]} (figuras 3.9 y 3.10) pueden achacarse a errores experimentales: en ambos casos, uno de los componentes de la mezcla binaria es el [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>], un líquido iónico altamente selectivo, que presenta una solubilidad del heptano muy baja. Por otro lado, los otros compuestos que conforman estas mezclas disolventes son el [4bmpy][BF<sub>4</sub>] y el [omim][BF<sub>4</sub>], respectivamente, en los que los hidrógenos de las cadenas alquílicas del catión imidazolio solapan con los hidrógenos del heptano en los espectros <sup>1</sup>H–RMN. Por tanto, al tener que determinarse la fracción molar del heptano por diferencia y ser

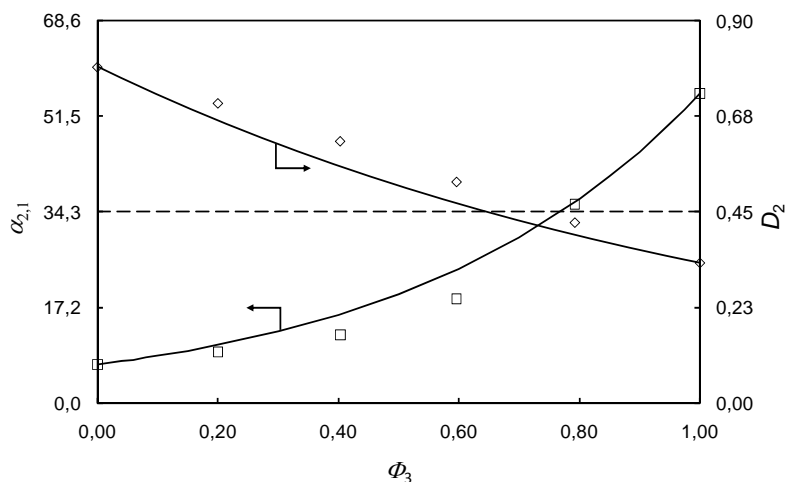
cantidades muy bajas, cualquier pequeño error se amplifica en el cálculo de la selectividad.

Por otro lado, y en consonancia con lo que ya se observó para las mezclas binarias formadas por los líquidos iónicos [bmim][PF<sub>6</sub>], [bmim][Tf<sub>2</sub>N] y [emim][Tf<sub>2</sub>N], combinando líquidos iónicos con selectividades y coeficientes de reparto diferentes, pueden alcanzarse situaciones intermedias en las que simultáneamente se logren valores de ambas propiedades extractivas similares o incluso superiores a las del sulfolano. Tal es el caso de la mezcla {[bmim][BF<sub>4</sub>] (3) + [omim][BF<sub>4</sub>] (4)} para  $\Phi_3 = 0,8$  (figura 3.6) y la combinación de {[4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3) + [omim][BF<sub>4</sub>] (4)} para  $\Phi_3 = 0,8$  (figura 3.8). Estas dos mezclas serían, en principio, adecuadas para la separación de tolueno y heptano con una concentración de tolueno del 10,5% molar en el alimento, por mostrar valores de selectividad y capacidad muy próximos o incluso superiores a los del sulfolano.

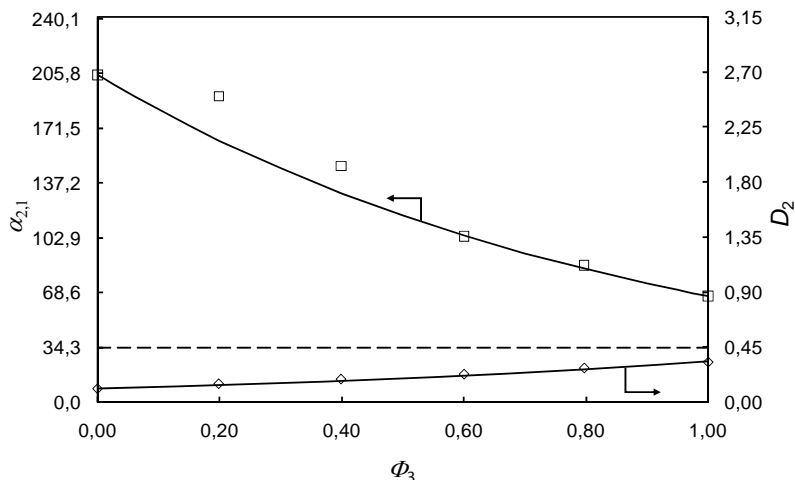


**Figura 3.5.** Selectividades ( $\square$ ) y coeficientes de reparto ( $\diamond$ ) del tolueno del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][BF<sub>4</sub>] (3) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9) en función de la fracción molar de la mezcla binaria de líquidos iónicos ( $\Phi_3$ ). La línea discontinua muestra la selectividad y coeficiente de reparto correspondiente al sulfolano en iguales condiciones. Las curvas continuas representan los valores de selectividad y coeficiente de reparto de las mezclas binarias de líquidos iónicos asumiendo un comportamiento ideal. En todos los casos el análisis de la composición de las fases se realizó por <sup>1</sup>H-RMN.

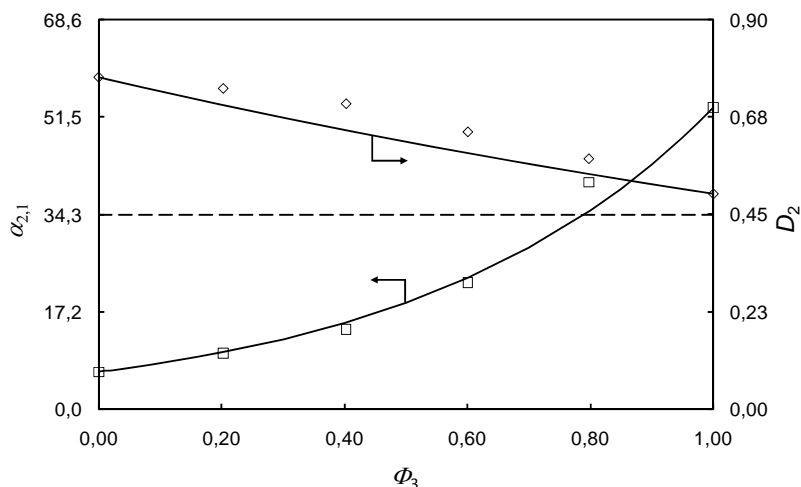




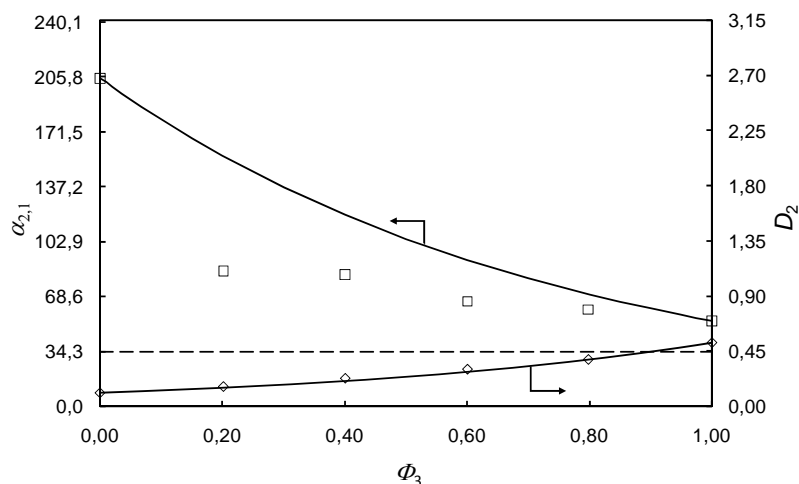
**Figura 3.6.** Selectividades ( $\square$ ) y coeficientes de reparto ( $\diamond$ ) del tolueno del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][BF<sub>4</sub>] (3) + [omim][BF<sub>4</sub>] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9) en función de la fracción molar de la mezcla binaria de líquidos iónicos ( $\Phi_3$ ). La línea discontinua muestra la selectividad y coeficiente de reparto correspondiente al sulfolano en iguales condiciones. Las curvas continuas representan los valores de selectividad y coeficiente de reparto de las mezclas binarias de líquidos iónicos asumiendo un comportamiento ideal. En todos los casos el análisis de la composición de las fases se realizó por <sup>1</sup>H-RMN.



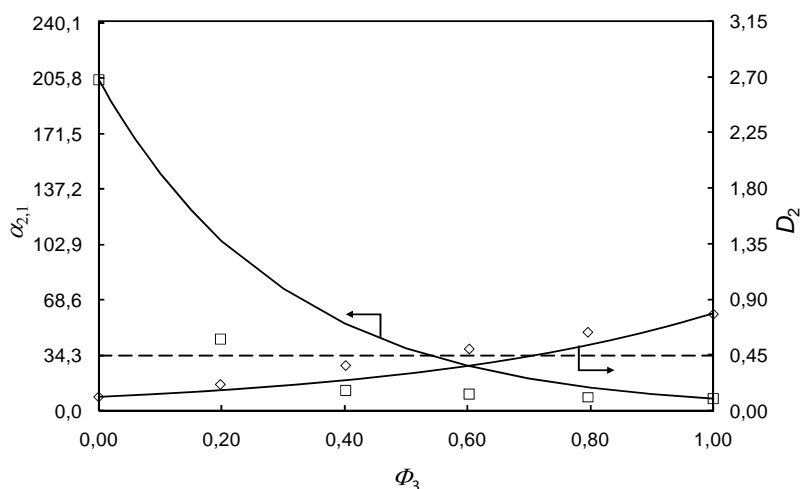
**Figura 3.7.** Selectividades ( $\square$ ) y coeficientes de reparto ( $\diamond$ ) del tolueno del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][BF<sub>4</sub>] (3) + [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9) en función de la fracción molar de la mezcla binaria de líquidos iónicos ( $\Phi_3$ ). La línea discontinua muestra la selectividad y coeficiente de reparto correspondiente al sulfolano en iguales condiciones. Las curvas continuas representan los valores de selectividad y coeficiente de reparto de las mezclas binarias de líquidos iónicos asumiendo un comportamiento ideal. En todos los casos el análisis de la composición de las fases se realizó por <sup>1</sup>H-RMN.



**Figura 3.8.** Selectividades ( $\square$ ) y coeficientes de reparto ( $\diamond$ ) del tolueno del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3) + [omim][BF<sub>4</sub>] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9) en función de la fracción molar de la mezcla binaria de líquidos iónicos ( $\Phi_3$ ). La línea discontinua muestra la selectividad y coeficiente de reparto correspondiente al sulfolano en iguales condiciones. Las curvas continuas representan los valores de selectividad y coeficiente de reparto de las mezclas binarias de líquidos iónicos asumiendo un comportamiento ideal. En todos los casos el análisis de la composición de las fases se realizó por <sup>1</sup>H-RMN.



**Figura 3.9.** Selectividades ( $\square$ ) y coeficientes de reparto ( $\diamond$ ) del tolueno del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3) + [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9) en función de la fracción molar de la mezcla binaria de líquidos iónicos ( $\Phi_3$ ). La línea discontinua muestra la selectividad y coeficiente de reparto correspondiente al sulfolano en iguales condiciones. Las curvas continuas representan los valores de selectividad y coeficiente de reparto de las mezclas binarias de líquidos iónicos asumiendo un comportamiento ideal. En todos los casos el análisis de la composición de las fases se realizó por <sup>1</sup>H-RMN.



**Figura 3.10.** Selectividades ( $\square$ ) y coeficientes de reparto ( $\diamond$ ) del tolueno del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [omim][BF<sub>4</sub>] (3) + [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9) en función de la fracción molar de la mezcla binaria de líquidos iónicos ( $\Phi_3$ ). La línea discontinua muestra la selectividad y coeficiente de reparto correspondiente al sulfolano en iguales condiciones. Las curvas continuas representan los valores de selectividad y coeficiente de reparto de las mezclas binarias de líquidos iónicos asumiendo un comportamiento ideal. En todos los casos el análisis de la composición de las fases se realizó por <sup>1</sup>H-RMN.

### 3.4. Conclusiones

El objetivo de este capítulo ha sido estudiar el comportamiento de las mezclas binarias de líquidos iónicos en el proceso de extracción de tolueno de sus mezclas con heptano. Para ello, se han calculado los valores de los coeficientes de reparto y las selectividades empleando una mezcla tolueno/heptano al 10,5% molar de tolueno. Los valores de selectividad y coeficiente de reparto se han obtenido a partir de los datos experimentales del ELL. Se han empleado dos técnicas analíticas para la determinación de los resultados del ELL, GC y <sup>1</sup>H-RMN, demostrando ambas ser válidas para el análisis de este tipo de sistemas.

Las mezclas binarias de líquidos iónicos se han seleccionado en función de la información disponible en bibliografía. Por un lado, se ha trabajado con mezclas binarias de los líquidos iónicos [bmim][PF<sub>6</sub>], [bmim][Tf<sub>2</sub>N] y [emim][Tf<sub>2</sub>N] y, por otro lado, con mezclas binarias de los líquidos iónicos [bmim][BF<sub>4</sub>], [omim][BF<sub>4</sub>], [4bmpy][BF<sub>4</sub>] y [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>].

En primer lugar, en las nueve mezclas binarias de líquidos iónicos ensayadas se ha observado que los resultados obtenidos experimentalmente para la selectividad y el coeficiente de reparto del tolueno se aproximan a los correspondientes al comportamiento ideal de las mezclas, calculados a partir de los datos de solubilidad del heptano y del tolueno empleando líquidos iónicos puros mediante un modelo logarítmico-lineal.

En segundo lugar, los resultados obtenidos muestran que utilizando mezclas de líquidos iónicos puede lograrse un compromiso entre la selectividad y la capacidad de extracción con respecto a los compuestos puros, de tal manera que se superen los valores que presenta el sulfolano. Este es el caso de las mezclas {[bmim][PF<sub>6</sub>] + [bmim][Tf<sub>2</sub>N]} y {[bmim][PF<sub>6</sub>] + [emim][Tf<sub>2</sub>N]} para una fracción molar de [bmim][PF<sub>6</sub>] en el disolvente de 0,8; la mezcla {[bmim][BF<sub>4</sub>] + [omim][BF<sub>4</sub>]} para una fracción molar de [bmim][BF<sub>4</sub>] en la mezcla de 0,8; y la combinación de {[4bmpy][BF<sub>4</sub>] + [omim][BF<sub>4</sub>]} para una fracción molar de [4bmpy][BF<sub>4</sub>] de 0,8.

Por último, en todos los experimentos se ha observado que el líquido iónico es totalmente inmiscible con la fase orgánica, es decir, con el refinado. Esta característica mejoraría el proceso de extracción líquido-líquido con respecto a aquellos procesos que emplean disolventes convencionales, al no hacerse necesaria la recuperación del disolvente de la corriente refinado.



## **Extracción de aromáticos con líquidos iónicos puros**

### **4.1. Introducción**

Tras haber estudiado 9 mezclas binarias de líquidos iónicos para la separación de tolueno y heptano por extracción líquido-líquido se ha llegado a la conclusión de que el comportamiento de las mismas se asemeja al ideal. Además, para algunas de esas mezclas que combinan líquidos iónicos muy selectivos con otros con elevadas capacidades de extracción se consiguieron alcanzar valores de selectividad y capacidad de extracción de tolueno superiores a las del sulfolano. Según estas conclusiones, partiendo de los datos del ELL de los sistemas {heptano + tolueno +

líquido iónico puro} se puede estimar qué mezclas serían alternativas potencialmente viables a los disolventes orgánicos que se utilizan en la actualidad en la extracción de aromáticos.

En este capítulo se ha trabajado con 29 sistemas de extracción líquido-líquido de tolueno de sus mezclas con heptano mediante líquidos iónicos puros. La selección de los líquidos iónicos se ha llevado a cabo atendiendo a la información disponible en bibliografía respecto a las propiedades extractivas y fisicoquímicas asociadas a sus iones que los pueden hacer aptos en principio para su uso en la extracción de aromáticos. Estos líquidos iónicos se han agrupado en cinco familias según el anión y el catión que los forman. El objetivo no ha sido sólo encontrar líquidos iónicos potenciales para conformar mezclas con características extractivas superiores a las del sulfolano, sino estudiar los efectos de la estructura de este tipo de compuestos en la selectividad y en la capacidad de extracción y evaluar también la viabilidad de los mismos de manera individual en la extracción de aromáticos.

La primera familia de líquidos iónicos que se ha estudiado la constituyen aquéllos formados por el catión piridinio y el anión tetrafluoroborato. El líquido iónico [4bmpy][BF<sub>4</sub>] es uno de los pocos que ha mostrado a la vez valores de capacidad de extracción y selectividad superiores a los del sulfolano [37, 38]. Sin embargo, la información disponible en la bibliografía para los líquidos iónicos basados en el catión piridinio y el anión tetrafluoroborato resultaba escasa, pues sólo un artículo hacía referencia a este tipo de líquidos iónicos [45]. Con el estudio de esta primera familia se ha pretendido profundizar en los líquidos iónicos piridinio-tetrafluoroborato que pueden presentar propiedades extractivas mejores que las del sulfolano. Los resultados experimentales aquí presentados para este tipo de líquidos iónicos han sido ya publicados en dos artículos [61, 62].

A pesar de los buenos resultados de capacidad de extracción y selectividad que muestra el líquido iónico [4bmpy][BF<sub>4</sub>], el anión tetrafluoroborato ocasiona que este líquido iónico presente elevadas viscosidades, que dificultarían las operaciones de transferencia de materia en su seno [89]. El anión bis(trifluorometilsulfonil)imida, al contrario, confiere una menor viscosidad al líquido iónico y no presenta problemas de descomposición y corrosión como le sucede a algunos otros aniones fluorados que generan ácido fluorhídrico por hidrólisis con agua [90]. Se trata, además, de un anión

químicamente estable e hidrófobo, con lo que sus propiedades físicoquímicas apenas varían en presencia de humedad [91].

Por estos motivos, se ha estudiado también el ELL de los líquidos iónicos basados en el anión bis(trifluorometilsulfonyl)imida combinado con cationes piridinio e imidazolio en la extracción de aromáticos. Algunos líquidos iónicos tipo imidazolio-bis(trifluorometilsulfonyl)imida ya fueron utilizados previamente por Arce y col. para la separación de pares aromático/alifático con buenos resultados de capacidad de extracción y selectividad [42–44, 49]. Por su parte, el empleo del catión piridinio con el anión bis(trifluorometilsulfonyl)imida quedaría justificado por la mayor aromaticidad de este catión con respecto al imidazolio que, en principio, podría permitir alcanzar valores superiores de capacidad de extracción de aromáticos. Los resultados experimentales aquí mostrados para la separación de tolueno y heptano mediante líquidos iónicos que combinan aniones bis(trifluorometilsulfonyl)imida con cationes imidazolio y piridinio han sido también ya publicados [64–66, 70, 72].

Por último, los líquidos iónicos basados en los aniones sulfato y sulfonato son altamente selectivos, como mostraron los trabajos realizados por García y col. [52] para el [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>], González y col. [51, 54–57, 59, 67] para el [empy][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>]\* y Blahut y col. [92] para el líquido iónico [emim][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]. En el caso de este último líquido iónico la selectividad se determinó a partir de los valores de los coeficientes de actividad a dilución infinita, valores que resultan útiles como primera aproximación pero que no son datos muy fiables para el diseño de un proceso de extracción.

En cuanto a los líquidos iónicos basados en el anión sulfato, se trata, además, de compuestos fáciles de sintetizar, libres de haluros, con precios más económicos que otros líquidos iónicos, estables y de bajo punto de fusión. Mezclando estos líquidos iónicos altamente selectivos con otros con elevada capacidad de extracción de aromáticos se podrían alcanzar valores intermedios de ambas propiedades, según apuntan los resultados obtenidos en el capítulo anterior. Los resultados experimentales obtenidos y aquí presentados para la extracción de tolueno de sus mezclas con heptano utilizando líquidos iónicos que combinan el catión imidazolio con los aniones sulfonato y sulfato se han publicado ya en dos artículos [71, 73].

\*[empy][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>]: 1-etil-3-metilpiridinio etilsulfato.

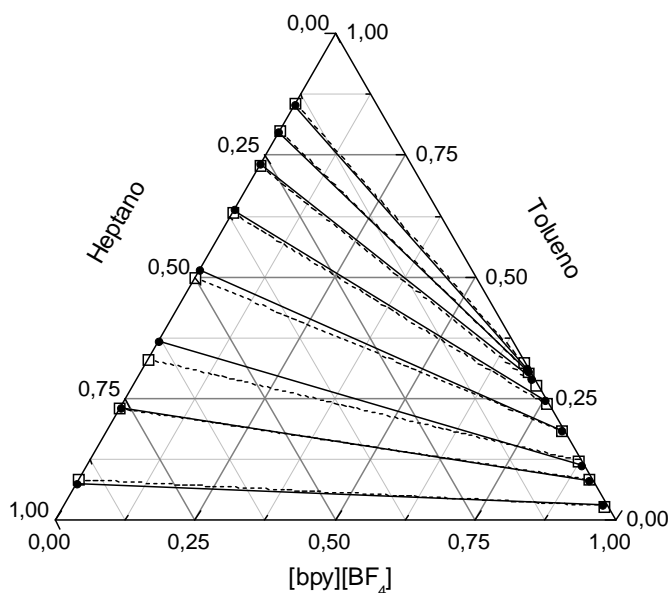


## 4.2. Resultados del ELL

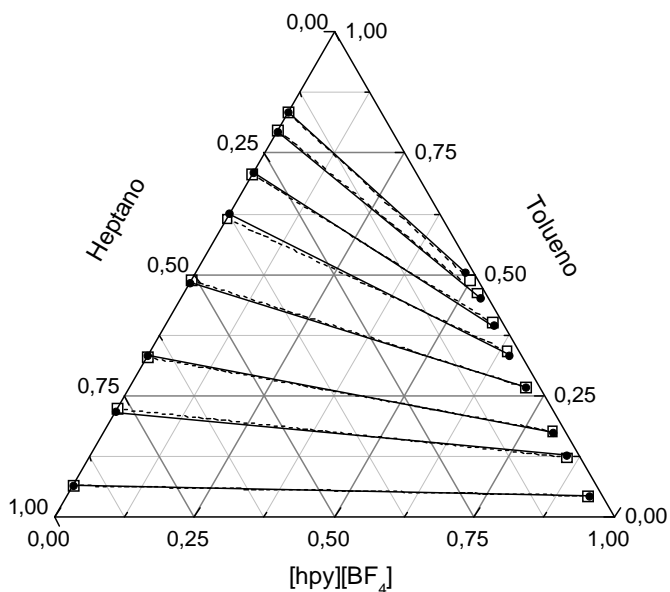
### 4.2.1. Líquidos iónicos piridinio–tetrafluoroborato

En la tabla 11 del anexo I se muestran los resultados experimentales del ELL de los sistemas ternarios formados por heptano, tolueno y el líquido iónico [bpy][BF<sub>4</sub>], [hpy][BF<sub>4</sub>], [2bmppy][BF<sub>4</sub>], [3bmppy][BF<sub>4</sub>] o [4bmppy][BF<sub>4</sub>]. Estos resultados se han representado también en los diagramas triangulares de las figuras 4.1–4.5, todos ellos de tipo II [79]. El análisis de la composición de las fases se realizó por GC.

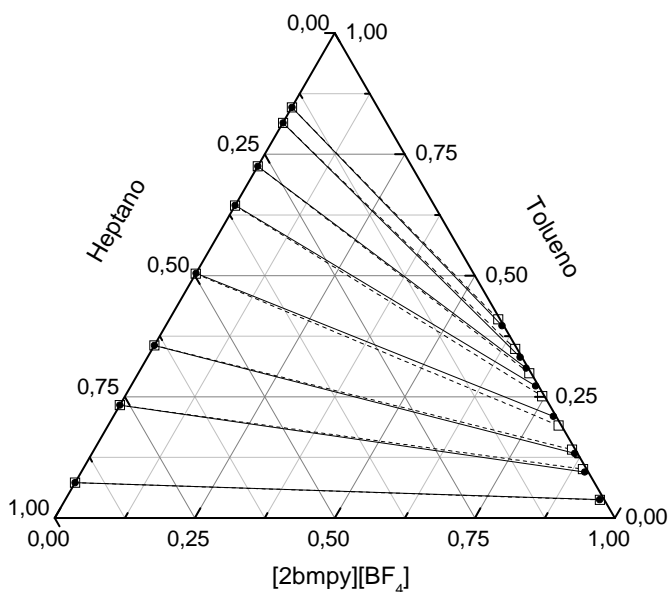
La pendiente negativa de las rectas de reparto observadas en los cinco diagramas triangulares indica que el tolueno es más afín hacia el heptano que hacia el líquido iónico. Por otro lado, mediante el análisis <sup>1</sup>H-RMN de la fase orgánica no se detectó líquido iónico disuelto en esta fase en ninguno de los ensayos. Al igual que ocurría con las mezclas binarias, este hecho supondría una ventaja del proceso de extracción con respecto al empleo de disolventes orgánicos volátiles como el sulfolano.



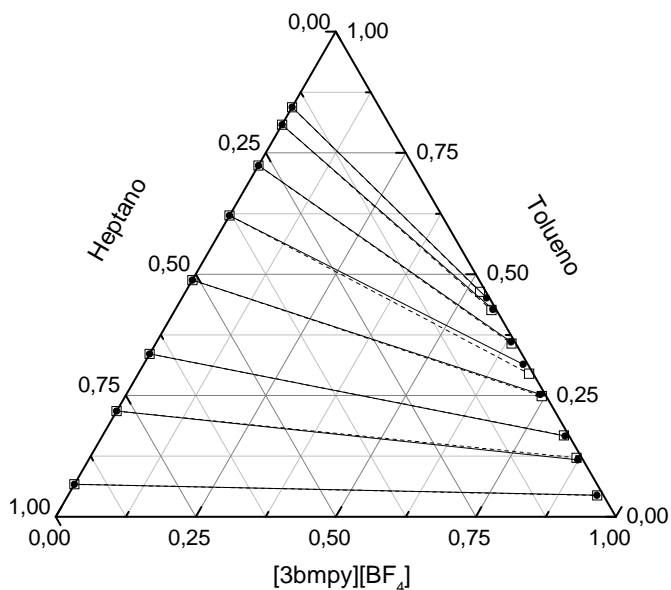
**Figura 4.1.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL para el sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL.



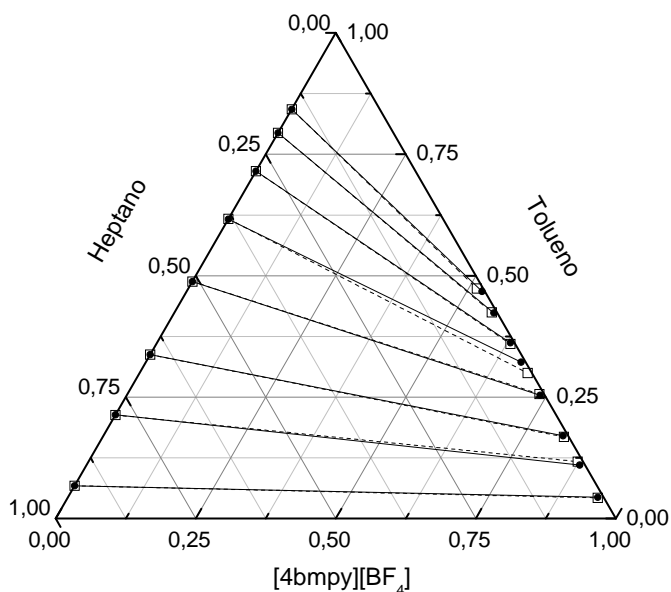
**Figura 4.2.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [hpy][BF<sub>4</sub>] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL.



**Figura 4.3.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [2bmppy][BF<sub>4</sub>] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL.



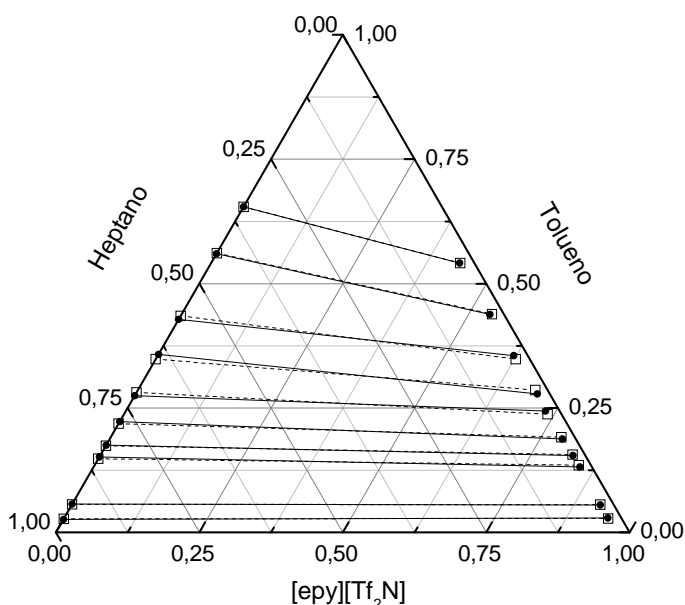
**Figura 4.4.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [3bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL.



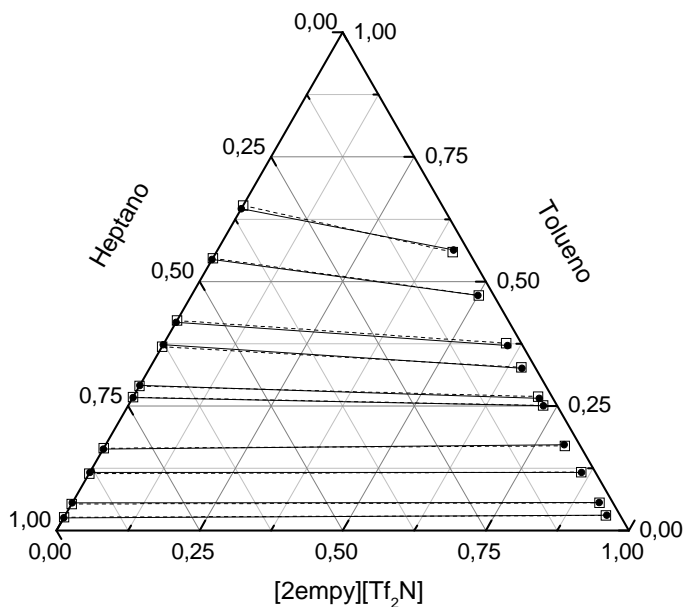
**Figura 4.5.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL.

#### 4.2.2. Líquidos iónicos piridinio–bis(trifluorometilsulfonil)imida

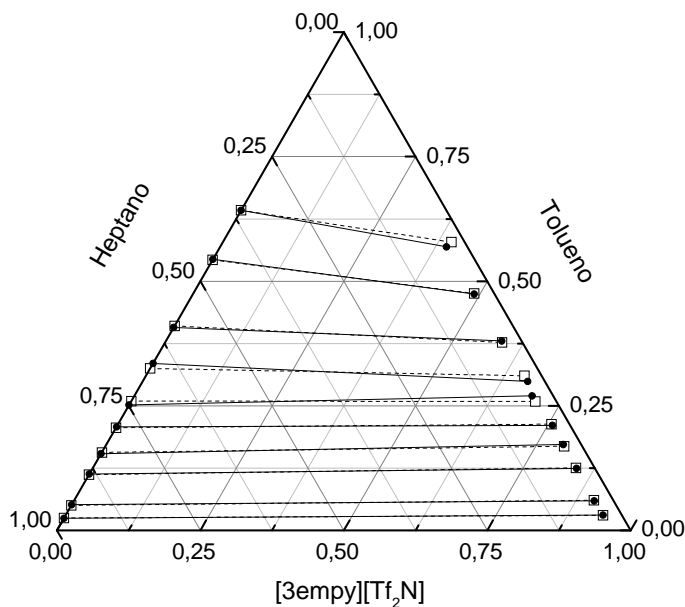
En la tabla 12 del anexo I se recogen los resultados experimentales del ELL de los sistemas ternarios formados por heptano, tolueno y el líquido iónico [epy][Tf<sub>2</sub>N], [2empy][Tf<sub>2</sub>N], [3empy][Tf<sub>2</sub>N] o [4empy][Tf<sub>2</sub>N]. Por otro lado, en la tabla 13 del anexo I se pueden encontrar los resultados del ELL de los sistemas formados por heptano, tolueno y el líquido iónico [bpy][Tf<sub>2</sub>N], [2bmppy][Tf<sub>2</sub>N], [3bmppy][Tf<sub>2</sub>N] o [4bmppy][Tf<sub>2</sub>N]. Todos estos resultados se han representado en los diagramas triangulares de las figuras 4.6–4.13. El análisis de la composición de las fases se realizó por GC.



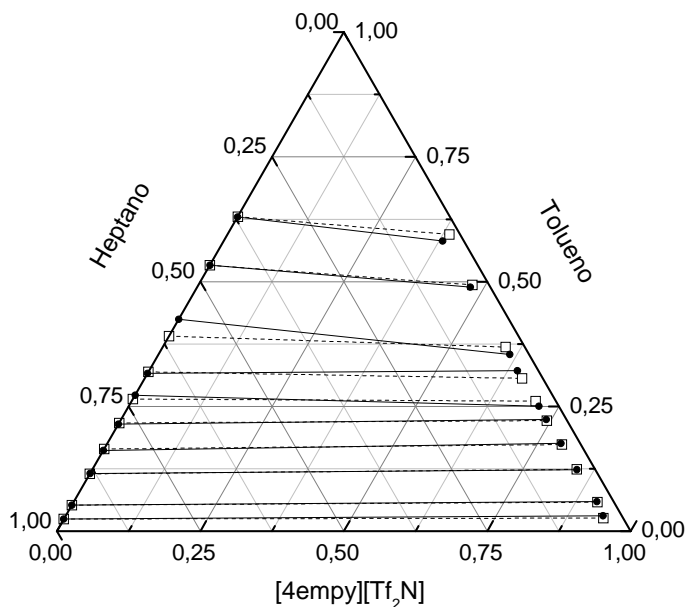
**Figura 4.6.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [epy][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL.



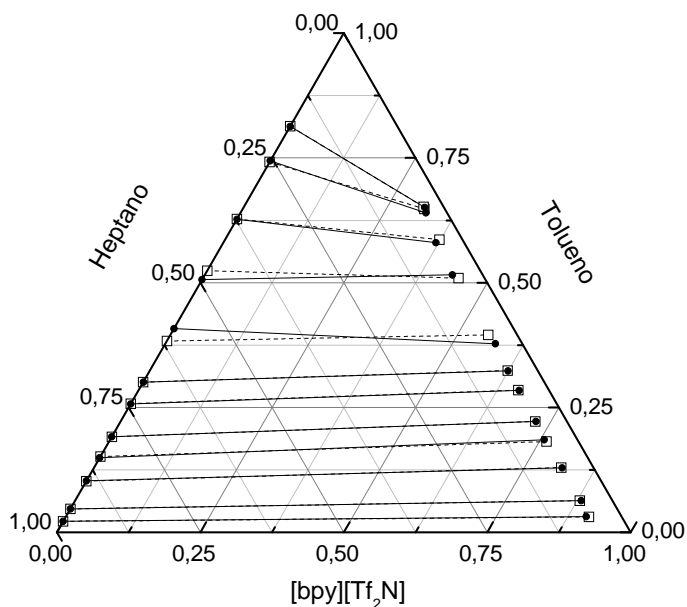
**Figura 4.7.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [2empy][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL.



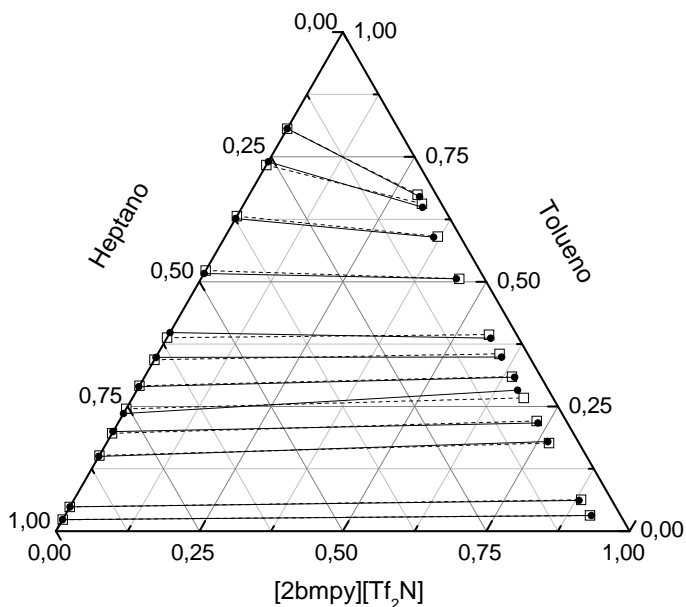
**Figura 4.8.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [3empy][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL.



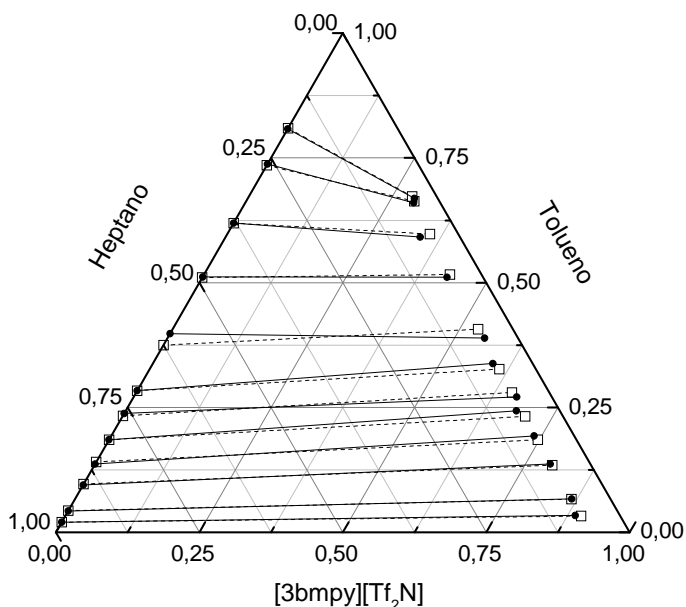
**Figura 4.9.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [4empy][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL.



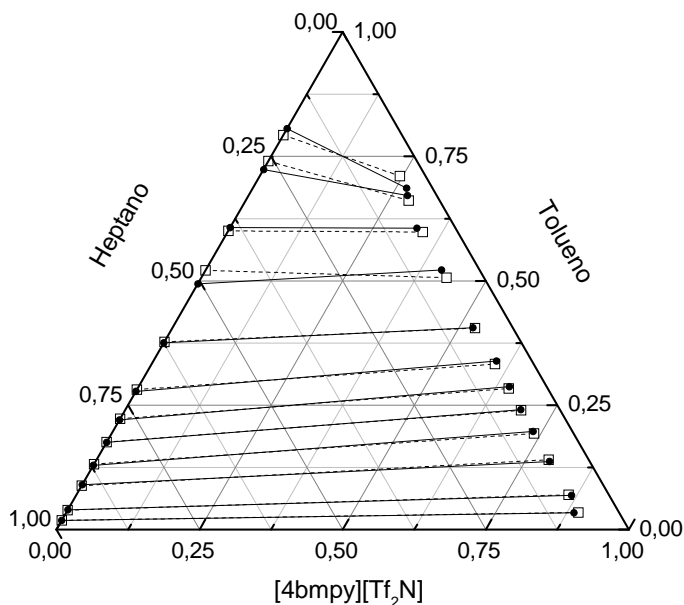
**Figura 4.10.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL.



**Figura 4.11.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [2bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL.



**Figura 4.12.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [3bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL.



**Figura 4.13.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL.

En los diagramas triangulares de tipo II correspondientes a los sistemas formados por heptano, tolueno y un líquido iónico piridinio-bis(trifluorometilsulfonil)imida se puede observar que existe solutropía. Este fenómeno se produce cuando la pendiente de las rectas de reparto cambia desde valores positivos a negativos a medida que la concentración del soluto aumenta, tolueno en este caso. Si la pendiente de las rectas de reparto es negativa el tolueno muestra más afinidad por el heptano que por el líquido iónico, como ya se vio con los líquidos iónicos piridinio-tetrafluoroborato. Al cambiar el signo de la pendiente de la recta de reparto, el tolueno se disuelve preferentemente en el líquido iónico.

Por último, en estos ocho sistemas tampoco se detectó presencia de los líquidos iónicos en la fase orgánica del mismo modo que ocurría con los anteriores sistemas.

#### 4.2.3. Líquidos iónicos imidazolio-sulfonato

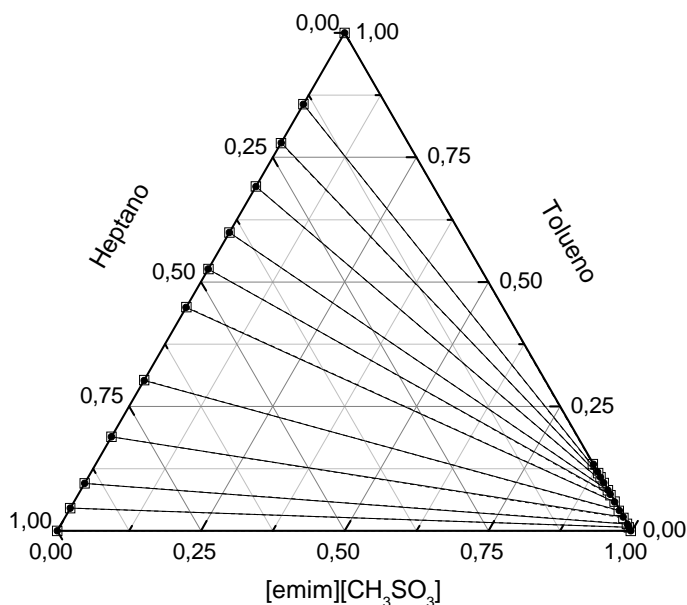
En la tabla 14 del anexo I pueden verse los resultados del ELL de los sistemas ternarios formados por heptano, tolueno y el líquido iónico [emim][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>],



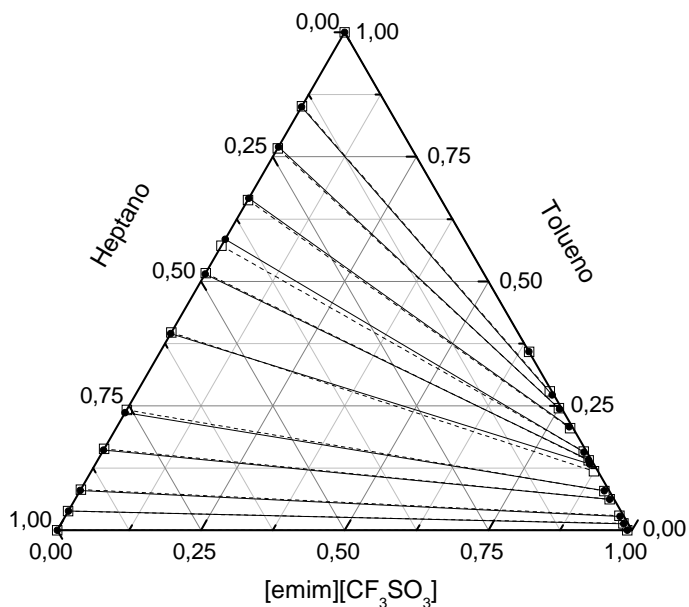
[emim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] o [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]. En los diagramas triangulares de las figuras 4.14, 4.15 y 4.16 se han representado los resultados del ELL de cada sistema. El análisis de la composición de las fases se realizó por <sup>1</sup>H-RMN.

Las rectas de reparto en estos diagramas triangulares presentan todas ellas pendientes negativas para todo el intervalo de concentraciones de tolueno. Además, las cantidades de tolueno disueltas en estos líquidos iónicos son menores que en los sistemas anteriormente estudiados.

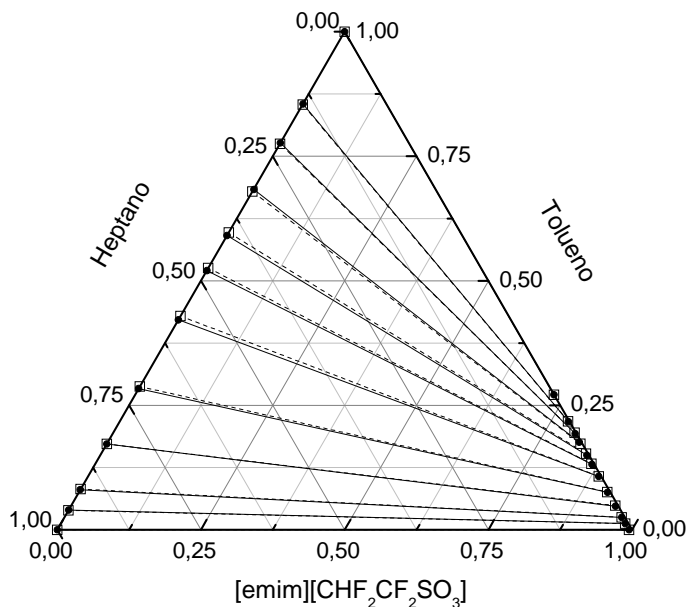
Mediante el cálculo del ELL binario líquido iónico–tolueno y líquido iónico–heptano y los resultados del ELL ternario puede dibujarse la curva binodal completa en el diagrama triangular. Como se aprecia en las figuras 4.14–4.16, los diagramas triangulares corresponden nuevamente a un sistema de tipo II. La rama izquierda de la curva binodal sobre el lado del triángulo y los resultados del ELL demuestran que estos tres líquidos iónicos son nuevamente inmiscibles con la fase orgánica.



**Figura 4.14.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario { heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL.



**Figura 4.15.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL.

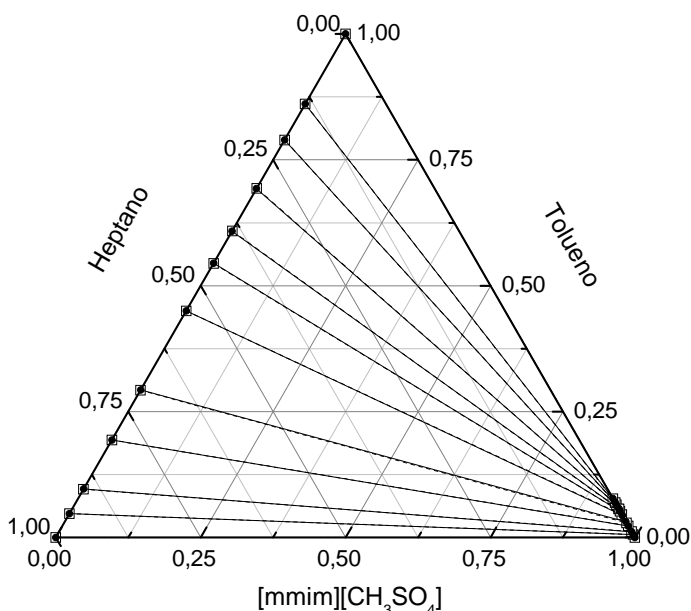


**Figura 4.16.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL.

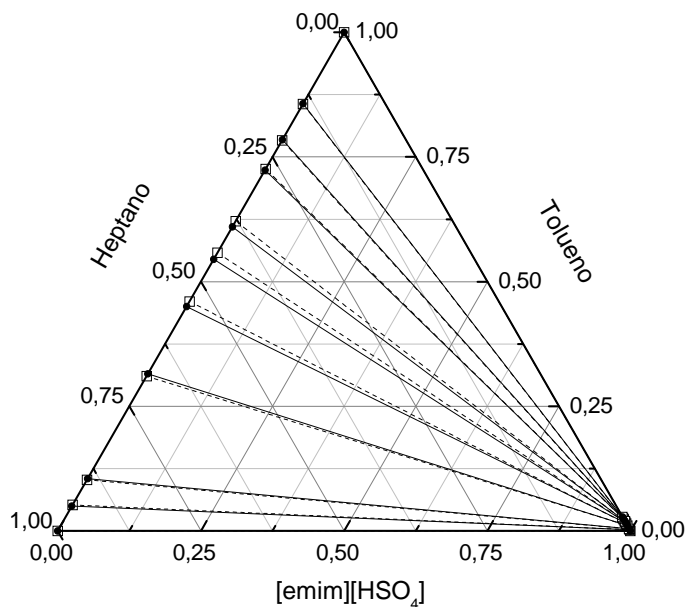
#### 4.2.4. Líquidos iónicos imidazolio-sulfato

En la tabla 15 del anexo I se recogen los resultados del ELL de los sistemas formados por heptano, tolueno y el líquido iónico [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>], [emim][HSO<sub>4</sub>], [emim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] o [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>]. En los diagramas triangulares (también de tipo II) de las figuras 4.17–4.20 se han representado estos resultados del ELL para cada sistema. El análisis de la composición de las fases se realizó por <sup>1</sup>H-RMN.

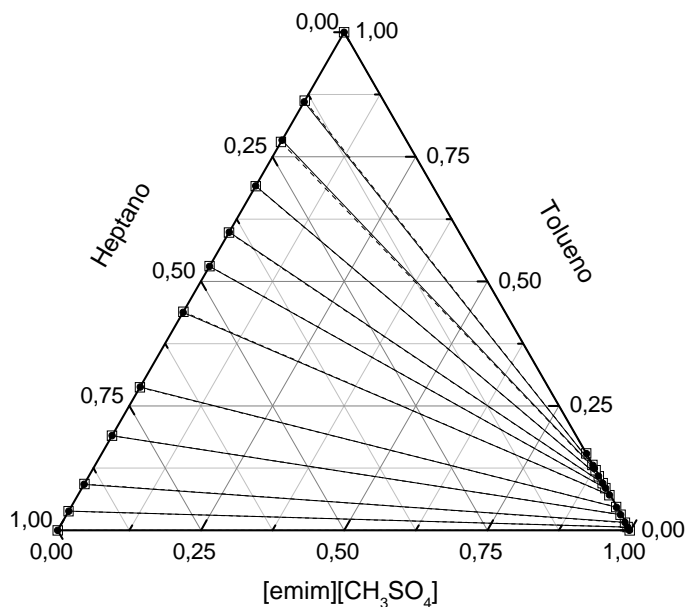
Los cuatro diagramas triangulares muestran nuevamente rectas de reparto con pendientes negativas para todo el intervalo de concentraciones de tolueno. La solubilidad del tolueno en los líquidos iónicos imidazolio-sulfato presenta valores muy bajos comparados con los del resto de líquidos iónicos estudiados, al igual que sucedía con los líquidos iónicos imidazolio-sulfonato. La fracción molar máxima de tolueno disuelta en la mezcla de líquidos iónicos es de 0,2300 para el [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>], como puede verse en la tabla 14 del anexo I. Los líquidos iónicos [emim][HSO<sub>4</sub>] y [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] son los menos afines al tolueno, con fracciones molares de 0,0194 y 0,0568, respectivamente. Asimismo, estos cuatro líquidos iónicos son de nuevo inmiscibles con la fase orgánica.



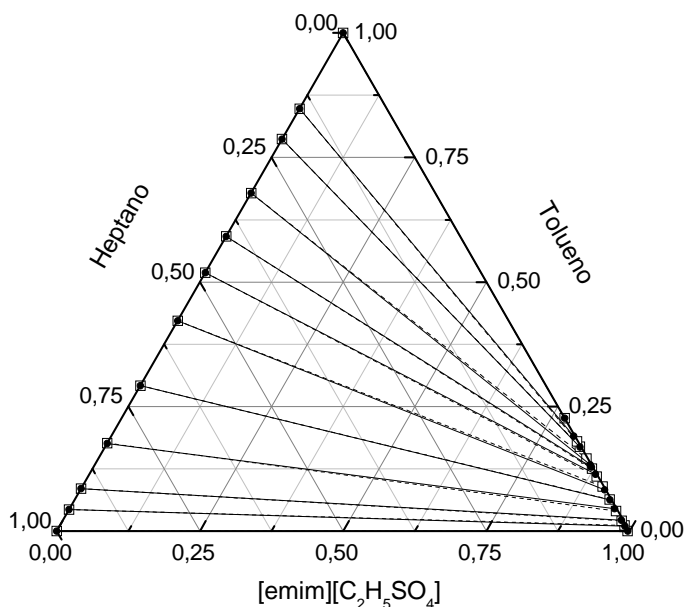
**Figura 4.17.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL.



**Figura 4.18.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][HSO<sub>4</sub>] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL.



**Figura 4.19.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL.



**Figura 4.20.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL.

#### 4.2.5. Líquidos iónicos imidazolio-bis(trifluorometilsulfonil)imida

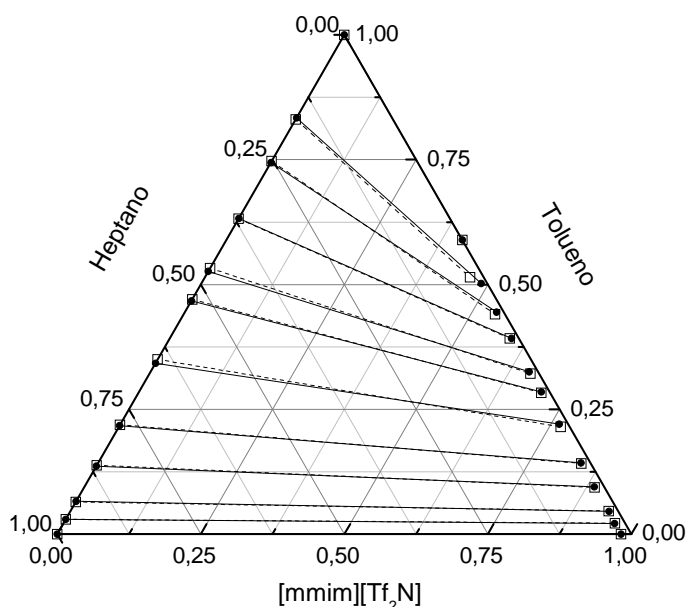
En la tabla 16 del anexo I se encuentran los resultados experimentales del ELL de los sistemas formados por heptano, tolueno y el líquido iónico [mmim][Tf<sub>2</sub>N], [emim][Tf<sub>2</sub>N], [mpim][Tf<sub>2</sub>N], [amim][Tf<sub>2</sub>N], [bmim][Tf<sub>2</sub>N], [hmim][Tf<sub>2</sub>N], [edimim][Tf<sub>2</sub>N], [pdmim][Tf<sub>2</sub>N] o [bdmim][Tf<sub>2</sub>N]. Por su parte, en las figuras 4.21–4.29 se muestran los diagramas triangulares asociados a estos sistemas. El análisis de la composición de las fases se realizó por GC.

Nuevamente, en esta familia de líquidos iónicos no se ha detectado presencia de estos compuestos en la fase orgánica al realizar el correspondiente análisis por <sup>1</sup>H-RMN. Esto puede observarse en los diagramas triangulares de las figuras 4.21–4.29, en los que los resultados del ELL correspondientes a la fase orgánica aparecen sobre el lado izquierdo del triángulo.

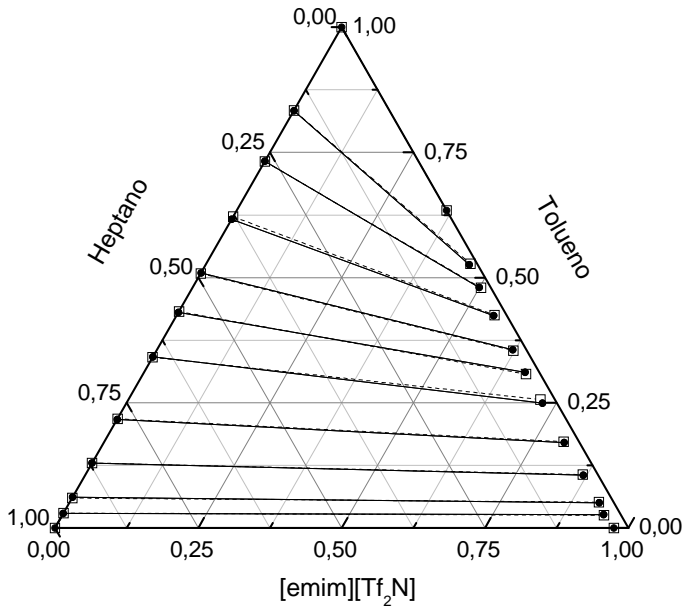
Por otra parte, en estos diagramas, también de tipo II, puede apreciarse cómo la zona de miscibilidad se incrementa a medida que la cadena alquílica unida al catión

imidazolio aumenta de longitud. La solubilidad máxima de tolueno en estos sistemas es superior a la observada con los líquidos iónicos imidazolio-sulfonato e imidazolio-sulfato, tal y como se aprecia en la rama de la curva binodal correspondiente a la fase iónica. El líquido iónico que admite más cantidad de tolueno disuelto es el [hmim][Tf<sub>2</sub>N], como puede verse en los resultados del ELL para la fase iónica mostrados en la tabla 16 del anexo I.

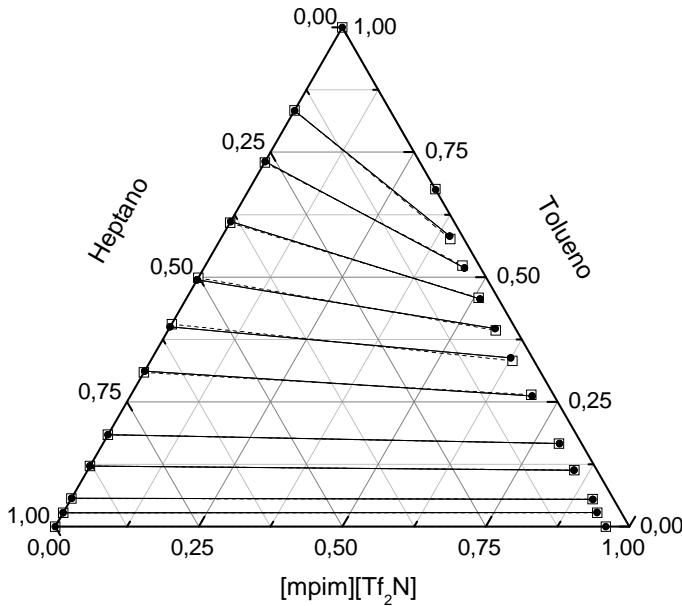
Por último, los líquidos iónicos [bmim][Tf<sub>2</sub>N], [hmim][Tf<sub>2</sub>N], [pdmim][Tf<sub>2</sub>N] y [bdmim][Tf<sub>2</sub>N] son los únicos que muestran solutropía, modificándose así la afinidad del tolueno hacia el líquido iónico al pasar de bajas a altas concentraciones en el alimento. En el resto de líquidos iónicos el tolueno se disuelve preferentemente en el heptano en todo el intervalo de concentraciones.



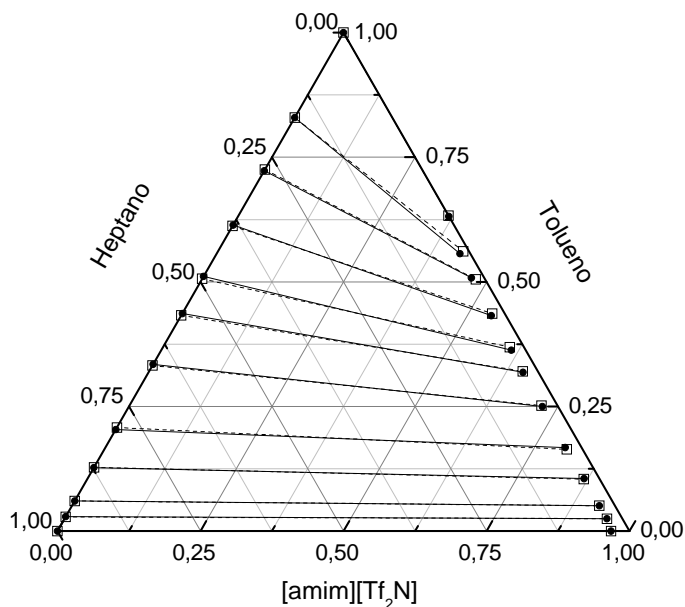
**Figura 4.21.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [mmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL.



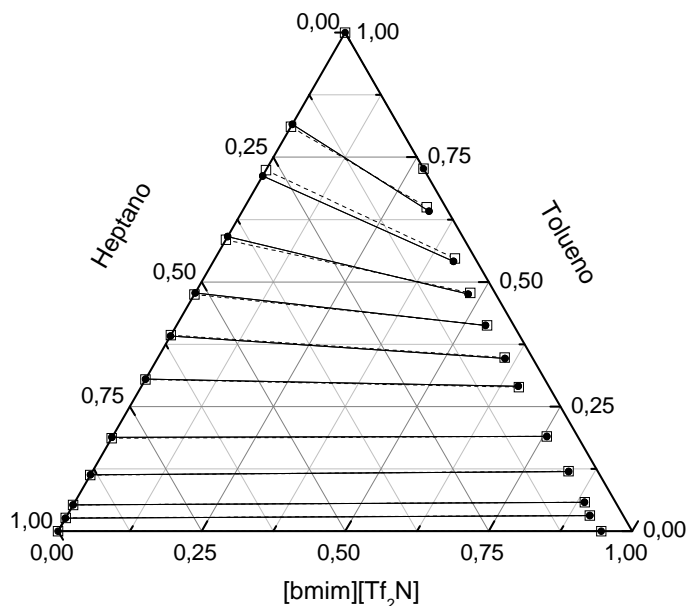
**Figura 4.22.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL.



**Figura 4.23.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [mpim][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL.

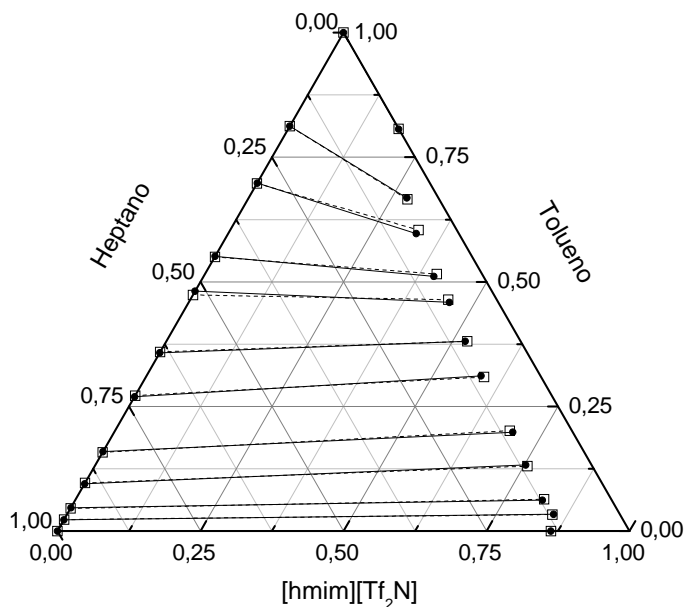


**Figura 4.24.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [amim][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL.

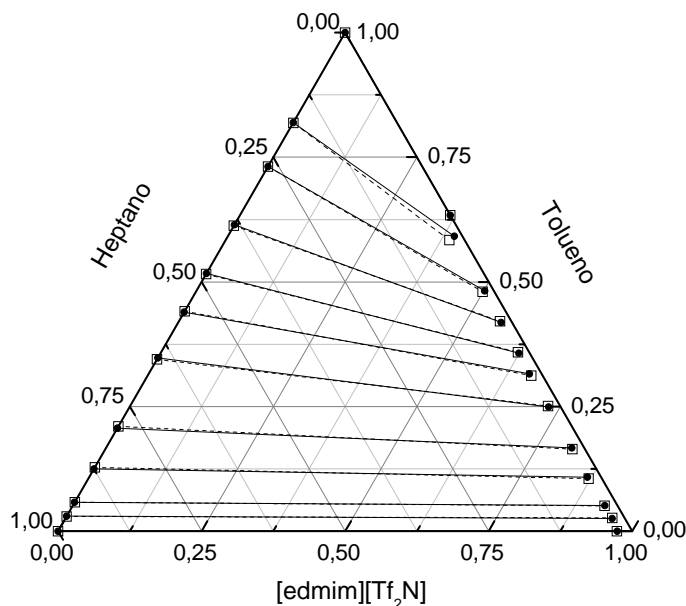


**Figura 4.25.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL.

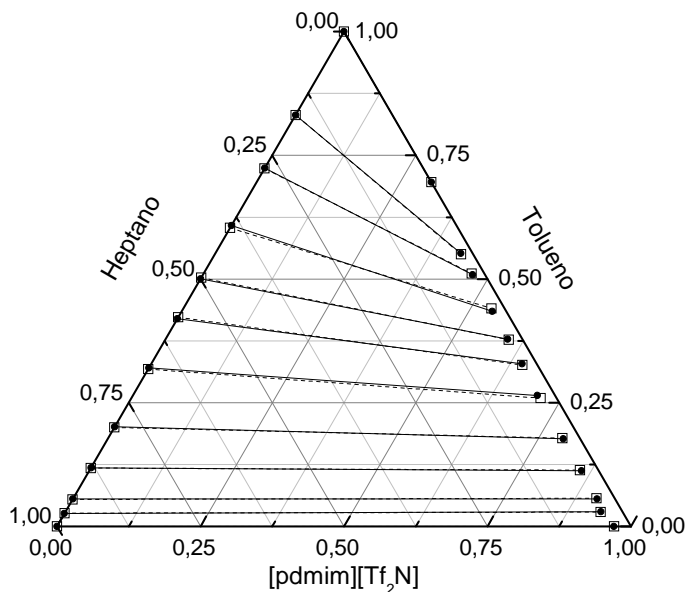




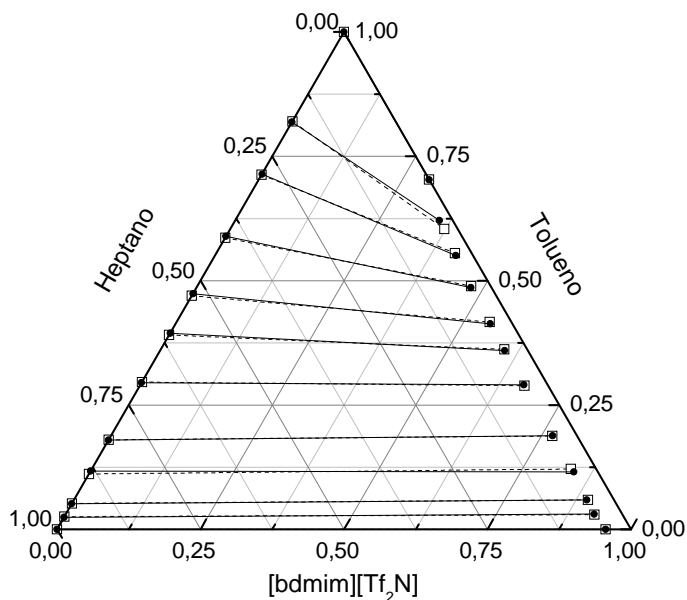
**Figura 4.26.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [hmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL.



**Figura 4.27.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [edmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL.



**Figura 4.28.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [pdmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL.



**Figura 4.29.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema ternario {heptano (1) + tolueno (2) + [bdmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL.

### 4.3. Consistencia de los resultados del ELL

Para establecer la fiabilidad de los resultados experimentales del ELL se ha aplicado la correlación de Othmer–Tobias [93], que se define según la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{1-w_3^{\text{II}}}{w_3^{\text{II}}}\right) = a + b \ln\left(\frac{1-w_1^{\text{I}}}{w_1^{\text{I}}}\right) \quad [4.1]$$

donde  $w_3^{\text{II}}$  es la fracción másica del líquido iónico (3) en la fase iónica (II),  $w_1^{\text{I}}$  es la fracción másica de heptano (1) en la fase orgánica (I), y  $a$  y  $b$  son los parámetros de ajuste de la correlación de Othmer–Tobias.

La linealidad del ajuste de los resultados experimentales del ELL a esta ecuación proporciona el grado de calidad de los mismos. En la tabla 4.1 se muestran los parámetros de ajuste de la correlación de Othmer–Tobias, el coeficiente de correlación ( $R^2$ ) y la desviación estándar ( $\sigma$ ) de los 29 sistemas {heptano + tolueno + líquido iónico}.

Todos los sistemas estudiados muestran coeficientes de correlación próximos a la unidad ( $R^2 > 0,9500$ ) y valores bajos de desviación estándar ( $\sigma$ ) del ajuste a la ecuación lineal, tal y como se recoge en la tabla 4.1, lo que indica el alto grado de calidad de los resultados experimentales.

**Tabla 4.1.** Parámetros de ajuste de la correlación de Othmer–Tobias ( $a$ ,  $b$ ), coeficiente de correlación ( $R^2$ ) y desviaciones estándar ( $\sigma$ ) a partir de los datos experimentales del ELL a 313,2 K de los líquidos iónicos puros.

$a$	$b$	$R^2$	$\sigma$
	{ Heptano (1) + tolueno (2) + [bpy]BF <sub>4</sub> (3) }		
-2,4460	0,6127	0,9765	0,1461
	{ Heptano (1) + tolueno (2) + [hpy][BF <sub>4</sub> ] (3) }		
-1,8717	0,6210	0,9980	0,0427
	{ Heptano (1) + tolueno (2) + [2bmpy][BF <sub>4</sub> ] (3) }		
-2,3213	0,6083	0,9891	0,0999
	{ Heptano (1) + tolueno (2) + [3bmpy][BF <sub>4</sub> ] (3) }		
-2,0188	0,6162	0,9941	0,0755
	{ Heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF <sub>4</sub> ] (3) }		
-1,9984	0,6436	0,9942	0,0770
	{ Heptano (1) + tolueno (2) + [epy][Tf <sub>2</sub> N] (3) }		
-1,6968	0,7417	0,9907	0,0942
	{ Heptano (1) + tolueno (2) + [2empy][Tf <sub>2</sub> N] (3) }		
-1,6507	0,7574	0,9935	0,0815
	{ Heptano (1) + tolueno (2) + [3empy][Tf <sub>2</sub> N] (3) }		
-1,5016	0,7260	0,9925	0,0843
	{ Heptano (1) + tolueno (2) + [4empy][Tf <sub>2</sub> N] (3) }		
-1,4784	0,7428	0,9851	0,1211
	{ Heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][Tf <sub>2</sub> N] (3) }		
-1,4230	0,6348	0,9840	0,1239
	{ Heptano (1) + tolueno (2) + [2bmpy][Tf <sub>2</sub> N] (3) }		
-1,4322	0,6667	0,9911	0,0925
	{ Heptano (1) + tolueno (2) + [3bmpy][Tf <sub>2</sub> N] (3) }		
-1,3229	0,6117	0,9841	0,1210
	{ Heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf <sub>2</sub> N] (3) }		
-1,2258	0,6299	0,9859	0,1179
	{ Heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] (3) }		
-3,5038	0,5783	0,9684	0,2090
	{ Heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] (3) }		
-2,7702	0,5793	0,9745	0,1811
	{ Heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CHF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ] (3) }		
-3,1271	0,5641	0,9763	0,1588

**Tabla 4.1 (continuación).** Parámetros de ajuste de la correlación de Othmer–Tobias ( $a$ ,  $b$ ), coeficiente de correlación ( $R^2$ ) y desviaciones estándar ( $\sigma$ ) a partir de los datos experimentales del ELL a 313,2 K de los líquidos iónicos puros.

$a$	$b$	$R^2$	$\sigma$
-3,8928	{ Heptano (1) + tolueno (2) + [mmim][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ] (3) }	0,9468	0,2889
-5,0018	{ Heptano (1) + tolueno (2) + [emim][HSO <sub>4</sub> ] (3) }	0,9595	0,2075
-3,4331	{ Heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ] (3) }	0,9556	0,3257
-3,1279	{ Heptano (1) + tolueno (2) + [emim][C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>4</sub> ] (3) }	0,9718	0,1939
-2,1832	{ Heptano (1) + tolueno (2) + [mmim][Tf <sub>2</sub> N] (3) }	0,9913	0,0818
-1,9511	{ Heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf <sub>2</sub> N] (3) }	0,9929	0,0490
-1,8220	{ Heptano (1) + tolueno (2) + [mpim][Tf <sub>2</sub> N] (3) }	0,9870	0,1107
-1,9639	{ Heptano (1) + tolueno (2) + [amim][Tf <sub>2</sub> N] (3) }	0,9927	0,0687
-1,6331	{ Heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][Tf <sub>2</sub> N] (3) }	0,9933	0,0550
-1,3135	{ Heptano (1) + tolueno (2) + [hmim][Tf <sub>2</sub> N] (3) }	0,9923	0,0514
-2,0032	{ Heptano (1) + tolueno (2) + [edmim][Tf <sub>2</sub> N] (3) }	0,9977	0,0223
-1,9489	{ Heptano (1) + tolueno (2) + [pdmim][Tf <sub>2</sub> N] (3) }	0,9889	0,0906
-1,7128	{ Heptano (1) + tolueno (2) + [bdmim][Tf <sub>2</sub> N] (3) }	0,9887	0,0972

### 4.3. Correlación de los resultados del ELL

El modelo termodinámico NRTL (Non–Random Two Liquids) [94], basado en coeficientes de actividad, se ha utilizado para correlacionar los resultados experimentales del ELL de todos los sistemas ternarios estudiados en este capítulo. Este modelo resulta aplicable a sistemas parcial y totalmente miscibles y ha mostrado buenos resultados de correlación en sistemas ternarios que contengan líquidos

iónicos [95]. A continuación se muestran las expresiones correspondientes al modelo NRTL para un sistema de  $N$  componentes:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} \cdot G_{ji} \cdot x_j}{\sum_{k=1}^N G_{ki} \cdot x_k} + \sum_{j=1}^N \frac{x_j \cdot G_{ij}}{\sum_{k=1}^N G_{kj} \cdot x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^N x_k \cdot \tau_{kj} \cdot G_{kj}}{\sum_{k=1}^N G_{kj} \cdot x_k} \right) \quad [4.2]$$

donde:

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \cdot \tau_{ji}) \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad [4.3]$$

$$\tau_{ji} = \frac{\Delta g_{ji}}{R \cdot T} \quad [4.4]$$

Los parámetros de interacción binaria,  $(\Delta g_{ij}/R)$  y  $(\Delta g_{ji}/R)$ , y de no-aleatoriedad,  $\alpha_{ij}$ , se han determinado haciendo uso del simulador Aspen Plus versión 7.1. El método de regresión utilizado en este simulador se basa en el principio de máxima probabilidad o verosimilitud (*maximum likelihood*), que es un método estadístico habitual de ajustar un modelo y estimar sus parámetros. El cálculo de los parámetros del modelo NRTL se ha realizado mediante el algoritmo de Britt-Luecke [96] con el método de inicialización de Deming. Los parámetros de interacción binaria se han variado libremente y el parámetro de no-aleatoriedad se ha optimizado restringiendo su valor entre 0 y 1. El valor de la tolerancia para la convergencia de la regresión se ha fijado en 0,0001.

La tabla 4.2 muestra los parámetros de ajuste obtenidos para el modelo NRTL a partir de los resultados experimentales del ELL para los 29 líquidos iónicos. En los diagramas triangulares de la sección 4.2 se muestran los resultados del ELL de cada uno de los sistemas ternarios calculados a partir de estos parámetros. Como puede observarse en todos ellos, los resultados experimentales y las líneas de reparto prácticamente se solapan con los estimados por NRTL en todos los casos. El error cuadrático medio ( $\sigma_x$ ) entre los resultados experimentales y los calculados se ha determinado a partir de la siguiente ecuación:

$$\sigma_x = \left\{ \frac{\sum_i \sum_l \sum_m (x_{ilm}^{exptl} - x_{ilm}^{calc})^2}{6k} \right\}^{1/2} \quad [4.5]$$

donde  $x$  es la fracción molar experimental (*exptl*) o calculada (*calc*) y los subíndices  $i$ ,  $l$  y  $m$  representan el compuesto, la fase y la recta de reparto, respectivamente. El valor de  $k$  indica el número de rectas de reparto. Los bajos valores del error cuadrático medio y la proximidad entre los datos experimentales y calculados, observados en los diagramas triangulares, dan una idea de la bondad del modelo NRTL.

**Tabla 4.2.** Parámetros de ajuste binario y error cuadrático medio ( $\sigma_x$ ) del modelo NRTL obtenidos a partir de los datos experimentales del ELL de los líquidos iónicos puros a 313,2 K.

Componente	Parámetros binarios de NRTL			
i – j	$(\Delta g_{ij}/R)/K$	$(\Delta g_{ji}/R)/K$	$\alpha_{ij}$	$\sigma_x$
{ Heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF <sub>4</sub> ] (3) }				
1 – 2	131,99	–177,24	0,3033	0,0096
1 – 3	–9,5921	545,15	0,1429	
2 – 3	2539,6	–593,53	0,1381	
{ Heptano (1) + tolueno (2) + [hpy][BF <sub>4</sub> ] (3) }				
1 – 2	92,818	0,6449	0,3004	0,0056
1 – 3	259,73	3692,7	0,3012	
2 – 3	1577,5	–436,28	0,1887	
{ Heptano (1) + tolueno (2) + [2bmpy][BF <sub>4</sub> ] (3) }				
1 – 2	874,14	2207,3	0,3013	0,0079
1 – 3	–290,77	654,12	0,2966	
2 – 3	957,75	168,22	0,1900	
{ Heptano (1) + tolueno (2) + [3bmpy][BF <sub>4</sub> ] (3) }				
1 – 2	1020,1	1143,8	0,3001	0,0055
1 – 3	1123,8	582,94	0,3012	
2 – 3	645,54	480,15	0,1888	
{ Heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF <sub>4</sub> ] (3) }				
1 – 2	989,07	1122,4	0,3000	0,0054
1 – 3	510,78	514,57	0,3012	
2 – 3	672,81	455,68	0,1886	

**Tabla 4.2 (continuación).** Parámetros de ajuste binario y error cuadrático medio ( $\sigma_x$ ) del modelo NRTL obtenidos a partir de los datos experimentales del ELL de los líquidos iónicos puros a 313,2 K.

Componente	Parámetros binarios de NRTL			$\sigma_x$
i – j	$(\Delta g_{ij}/R)/K$	$(\Delta g_{ji}/R)/K$	$\alpha_{ij}$	
{ Heptano (1) + tolueno (2) + [epy][Tf <sub>2</sub> N] (3) }				
1 – 2	733,01	1261,9	0,3000	0,0041
1 – 3	–1027,9	1177,6	0,3000	
2 – 3	1581,9	–109,90	0,2000	
{ Heptano (1) + tolueno (2) + [2empy][Tf <sub>2</sub> N] (3) }				
1 – 2	689,25	1112,3	0,3000	0,0027
1 – 3	–938,44	956,62	0,3000	
2 – 3	1694,1	–177,07	0,2000	
{ Heptano (1) + tolueno (2) + [3empy][Tf <sub>2</sub> N] (3) }				
1 – 2	747,49	981,50	0,3000	0,0051
1 – 3	–915,51	885,85	0,3000	
2 – 3	1717,8	–124,92	0,2000	
{ Heptano (1) + tolueno (2) + [4empy][Tf <sub>2</sub> N] (3) }				
1 – 2	669,74	1108,0	0,3000	0,0094
1 – 3	–941,37	961,92	0,3000	
2 – 3	1723,7	–203,25	0,2000	
{ Heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][Tf <sub>2</sub> N] (3) }				
1 – 2	313,03	1235,9	0,3059	0,0067
1 – 3	–954,94	1247,5	0,3007	
2 – 3	2667,8	–570,98	0,1910	
{ Heptano (1) + tolueno (2) + [2bmpy][Tf <sub>2</sub> N] (3) }				
1 – 2	258,69	1282,0	0,3036	0,0051
1 – 3	–970,83	1294,5	0,3009	
2 – 3	2680,0	–613,42	0,1901	
{ Heptano (1) + tolueno (2) + [3bmpy][Tf <sub>2</sub> N] (3) }				
1 – 2	306,13	1237,9	0,3072	0,0078
1 – 3	–908,91	1080,0	0,3005	
2 – 3	2807,6	–612,46	0,1911	
{ Heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf <sub>2</sub> N] (3) }				
1 – 2	818,42	1343,4	0,3005	0,0082
1 – 3	–820,07	696,46	0,3011	
2 – 3	1912,0	–246,31	0,1891	
{ Heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] (3) }				
1 – 2	769,77	1215,7	0,4280	0,0006
1 – 3	–1592,4	3199,5	0,2786	
2 – 3	–129,83	1088,1	0,0715	



**Tabla 4.2 (continuación).** Parámetros de ajuste binario y error cuadrático medio ( $\sigma_x$ ) del modelo NRTL obtenidos a partir de los datos experimentales del ELL de los líquidos iónicos puros a 313,2 K.

Componente	Parámetros binarios de NRTL			
i – j	$(\Delta g_{ij}/R)/K$	$(\Delta g_{ji}/R)/K$	$\alpha_{ij}$	$\sigma_x$
{ Heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] (3) }				
1 – 2	817,94	637,62	0,6140	0,0038
1 – 3	-1072,2	1556,8	0,3565	
2 – 3	862,67	298,97	0,3172	
{ Heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CHCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ] (3) }				
1 – 2	729,08	431,41	0,8324	0,0023
1 – 3	-2280,6	4250,4	0,1463	
2 – 3	1014,8	63,910	0,1976	
{ Heptano (1) + tolueno (2) + [mmim][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ] (3) }				
1 – 2	738,94	5139,9	0,2081	0,0006
1 – 3	-212,56	1200,4	0,2291	
2 – 3	556,96	468,47	0,0169	
{ Heptano (1) + tolueno (2) + [emim][HSO <sub>4</sub> ] (3) }				
1 – 2	834,95	3876,5	0,2447	0,0036
1 – 3	-3479,7	9748,6	0,1232	
2 – 3	5421,3	1371,4	0,2849	
{ Heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ] (3) }				
1 – 2	-1396,3	1404,9	0,0128	0,0011
1 – 3	-907,71	1986,9	0,5136	
2 – 3	5281,2	-458,75	0,0984	
{ Heptano (1) + tolueno (2) + [emim][C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>4</sub> ] (3) }				
1 – 2	750,54	91,048	0,6796	0,0032
1 – 3	-2073,3	3242,1	0,1195	
2 – 3	-69,194	853,87	0,0073	
{ Heptano (1) + tolueno (2) + [mmim][Tf <sub>2</sub> N] (3) }				
1 – 2	788,48	390,36	0,4327	0,0044
1 – 3	3921,6	1089,72	0,4036	
2 – 3	906,92	49,129	0,1708	
{ Heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf <sub>2</sub> N] (3) }				
1 – 2	-235,29	493,59	0,1125	0,0019
1 – 3	2372,1	904,13	0,3917	
2 – 3	1768,8	-391,26	0,2428	
{ Heptano (1) + tolueno (2) + [mpim][Tf <sub>2</sub> N] (3) }				
1 – 2	110,41	197,40	0,2038	0,0024
1 – 3	178,50	673,39	0,4608	
2 – 3	1500,1	-288,01	0,2850	

**Tabla 4.2 (continuación).** Parámetros de ajuste binario y error cuadrático medio ( $\sigma_x$ ) del modelo NRTL obtenidos a partir de los datos experimentales del ELL de los líquidos iónicos puros a 313,2 K.

Componente	Parámetros binarios de NRTL			$\sigma_x$
i – j	$(\Delta g_{ij}/R)/K$	$(\Delta g_{ji}/R)/K$	$\alpha_{ij}$	
{ Heptano (1) + tolueno (2) + [amim][Tf <sub>2</sub> N] (3) }				
1 – 2	–333,78	395,58	0,1994	0,0027
1 – 3	–433,17	692,34	0,4626	
2 – 3	4390,0	–619,47	0,1806	
{ Heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][Tf <sub>2</sub> N] (3) }				
1 – 2	704,72	118,63	0,3372	0,0031
1 – 3	47,016	531,28	0,4520	
2 – 3	1050,9	14,149	0,2377	
{ Heptano (1) + tolueno (2) + [hmim][Tf <sub>2</sub> N] (3) }				
1 – 2	931,74	–142,75	0,6552	0,0030
1 – 3	674,39	307,97	0,3913	
2 – 3	1186,6	336,30	0,5659	
{ Heptano (1) + tolueno (2) + [edmim][Tf <sub>2</sub> N] (3) }				
1 – 2	760,98	286,92	0,4645	0,0025
1 – 3	7902,3	972,89	0,3697	
2 – 3	1003,9	–11,809	0,2126	
{ Heptano (1) + tolueno (2) + [pdmim][Tf <sub>2</sub> N] (3) }				
1 – 2	767,90	186,54	0,5618	0,0021
1 – 3	2758,4	811,65	0,3643	
2 – 3	1022,4	33,566	0,3186	
{ Heptano (1) + tolueno (2) + [bdmim][Tf <sub>2</sub> N] (3) }				
1 – 2	–78,051	466,80	0,1524	0,0036
1 – 3	11848	775,26	0,3140	
2 – 3	1680,2	–320,75	0,3054	

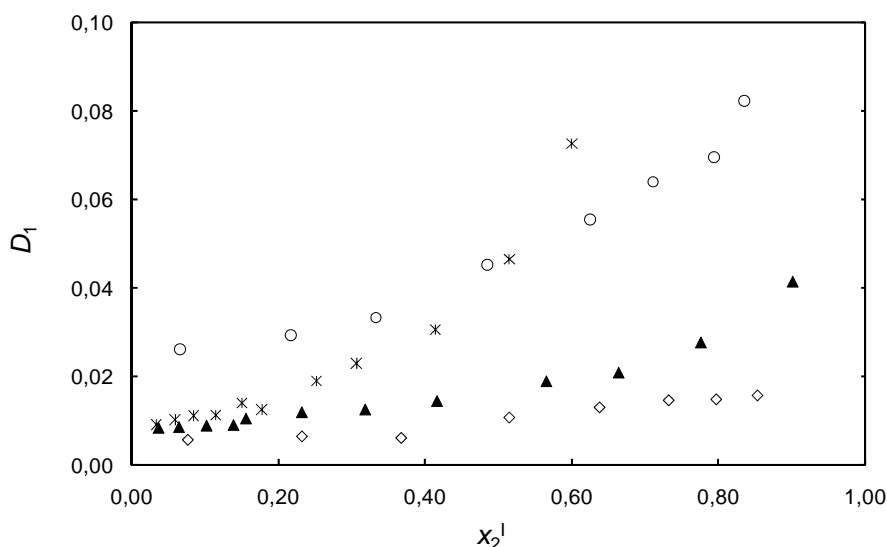
#### 4.5. Discusión de las propiedades extractivas

En esta sección se incluye un análisis sobre la viabilidad del empleo de los 29 líquidos iónicos estudiados en los procesos de extracción de aromáticos. El análisis se basa en la comparación de los coeficientes de reparto del heptano ( $D_1$ ), del tolueno ( $D_2$ ) y la selectividad ( $\alpha_{2,1}$ ) frente a aquéllos del sulfolano. También se realiza un análisis comparado entre los valores de  $D_1$ ,  $D_2$ , y  $\alpha_{2,1}$  de los distintos líquidos iónicos en función de su estructura. Esto ha permitido conocer la influencia que tienen sobre estas propiedades extractivas las estructuras del anión y del catión de los líquidos iónicos.

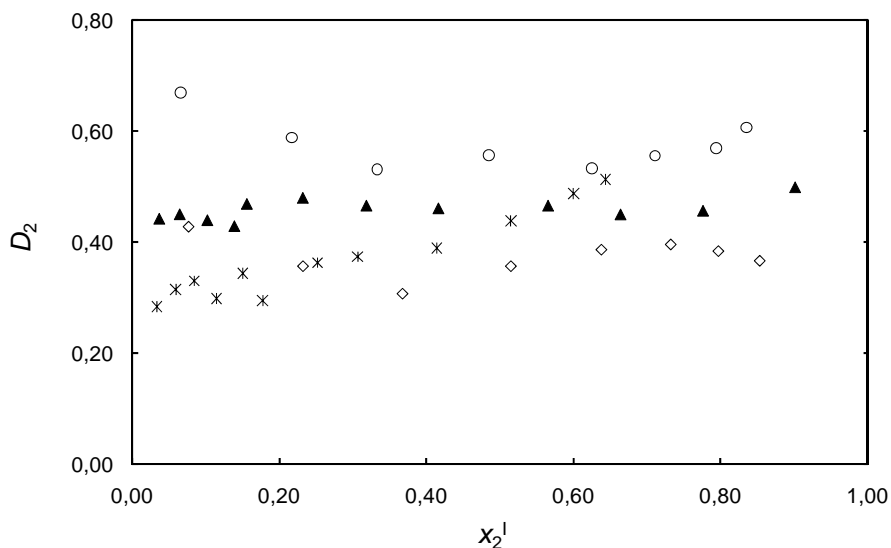
Los valores de  $D_1$ ,  $D_2$ , y  $\alpha_{2,1}$  han sido calculados a partir de los resultados del ELL según las ecuaciones [3.1], [3.2] y [3.3] encontrándose en las tablas 11–16 del anexo I los resultados correspondientes a los 29 líquidos iónicos agrupados por familias, junto con los resultados del ELL.

#### 4.5.1. Influencia de la longitud de la cadena alquílica en el catión piridinio

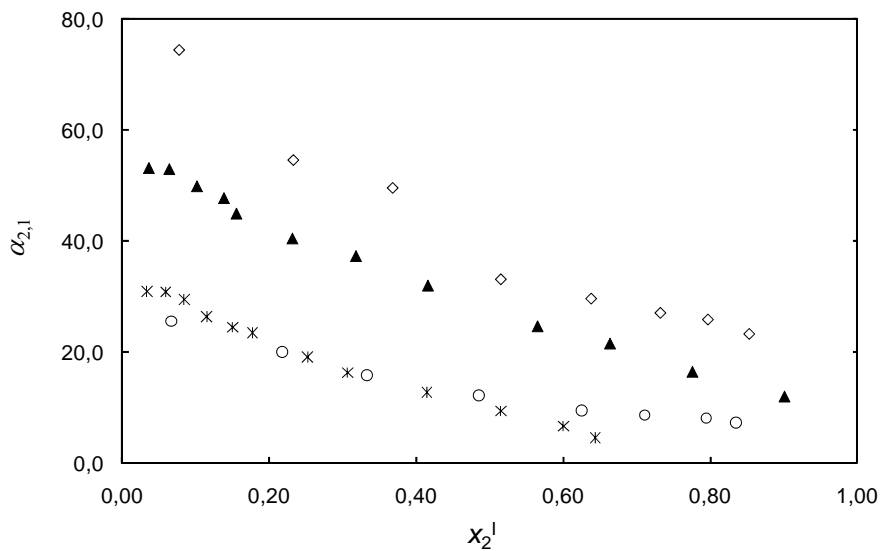
En las figuras 4.30–4.32 se han representado los valores de  $D_1$ ,  $D_2$  y  $\alpha_{2,1}$ , respectivamente, correspondientes a los líquidos iónicos [bpy][BF<sub>4</sub>] y [hpy][BF<sub>4</sub>] frente a la fracción molar del tolueno en la fase orgánica ( $x_2^I$ ), junto con aquellos otros valores correspondientes al sulfolano y al líquido iónico [4bmpy][BF<sub>4</sub>] [38].



**Figura 4.30.** Coeficientes de reparto del heptano ( $D_1$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [hpy][BF<sub>4</sub>] (3)};  $\blacktriangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38];  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].



**Figura 4.31.** Coeficientes de reparto del tolueno ( $D_2$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [hpy][BF<sub>4</sub>] (3)};  $\blacktriangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38];  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].



**Figura 4.32.** Selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [hpy][BF<sub>4</sub>] (3)};  $\blacktriangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38];  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].

En la figura 4.30 se observa que los valores del coeficiente de reparto del heptano para el líquido iónico [bpy][BF<sub>4</sub>] son inferiores a los correspondientes al sulfolano e incluso a aquéllos mostrados por el líquido iónico [4bmpy][BF<sub>4</sub>]. Por su parte, el líquido iónico [hpy][BF<sub>4</sub>] presenta valores de  $D_1$  superiores a los del [bpy][BF<sub>4</sub>] en todo el intervalo de concentraciones y superiores también al sulfolano para  $x_2^I$  menores de 0,6.

Por otro lado, el líquido iónico [bpy][BF<sub>4</sub>] presenta coeficientes de reparto del tolueno inferiores a aquéllos correspondientes al [4bmpy][BF<sub>4</sub>] y al sulfolano (figura 4.31). Sin embargo, los valores de  $D_2$  para el [hpy][BF<sub>4</sub>] superan a los del [bpy][BF<sub>4</sub>], [4bmpy][BF<sub>4</sub>] y el sulfolano para cualquier valor de  $x_2^I$ .

Por último, los valores de selectividad del sulfolano y el líquido iónico [hpy][BF<sub>4</sub>] son similares en todo el intervalo de concentraciones mientras que los del [bpy][BF<sub>4</sub>] superan a los del sulfolano. Además, este último líquido iónico resulta ser incluso más selectivo que el [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (figura 4.32).

Según estos resultados, parece que los líquidos iónicos con cadenas alquílicas de mayor longitud en el catión piridinio mejoran la solubilidad del heptano y del tolueno, incrementándose los valores de  $D_1$  y  $D_2$ . Este aumento no se produce en la misma proporción con  $\alpha_{2,1}$  puesto que, por el contrario, disminuye con la longitud de la cadena alquílica. Para que la selectividad se reduzca, como sucede, la cantidad de heptano disuelta en el líquido iónico debe aumentar proporcionalmente más que la del tolueno al incrementarse la longitud de la cadena alquílica en el catión piridinio.

En principio, el líquido iónico [hpy][BF<sub>4</sub>] sería una alternativa al sulfolano ya que presenta valores aceptables para el coeficiente de reparto del tolueno y la selectividad. Por su parte, el líquido iónico [bpy][BF<sub>4</sub>] presenta selectividades altas para todo  $x_2^I$ . Por ello al combinarse con un líquido iónico que mostrara elevada capacidad de extracción de tolueno podrían alcanzarse valores para ambas propiedades extractivas que superasen a las del sulfolano.

#### 4.5.2. Influencia de la longitud de la cadena alquílica en el catión imidazolio

En las figuras 4.33, 4.34 y 4.35 se han representado los valores de  $D_1$ ,  $D_2$  y  $\alpha_{2,1}$ , respectivamente, de los líquidos iónicos de estructura [xmim][Tf<sub>2</sub>N], donde x puede

ser *m* (metil), *e* (etil), *b* (butil) o *h* (hexil), frente a  $x_2^I$ . Los resultados obtenidos se han comparado con los correspondientes al sulfolano [38] y al líquido iónico [emim][Tf<sub>2</sub>N] a 298,2 K [42].

En las figuras 4.33–4.35 se observa que los resultados del sistema {heptano + tolueno + [emim][Tf<sub>2</sub>N]} a 313,2 K son similares a aquéllos previamente publicados por Arce y col. para el mismo sistema pero a 298,2 K [42]. Las diferencias más acusadas se producen a valores elevados de  $x_2^I$  pero no son superiores al 15% en ningún caso. Esto sugiere la posibilidad de que la temperatura apenas afecte al proceso de extracción de aromáticos de sus mezclas con alifáticos que emplea líquidos iónicos como disolventes.

En la figura 4.33 se observa que solamente los líquidos iónicos [mmim][Tf<sub>2</sub>N] y [emim][Tf<sub>2</sub>N] presentan valores de  $D_1$  inferiores a los del sulfolano para  $x_2^I > 0,5$ . Además, los valores de  $D_1$  aumentan a medida que se incrementa la longitud de la cadena alquílica unida al catión imidazolio. Así, el [hmim][Tf<sub>2</sub>N] muestra los valores más elevados de  $D_1$  y el [mmim][Tf<sub>2</sub>N] los más bajos.

Por otro lado, las cadenas alquílicas de mayor longitud en el catión imidazolio parecen incrementar la cantidad de tolueno disuelta en el líquido iónico y, por ende, los valores de  $D_2$ . Nuevamente, el [hmim][Tf<sub>2</sub>N] es el líquido iónico que presenta los mayores valores para  $D_2$ , y el [mmim][Tf<sub>2</sub>N] los menores. En cualquier caso, los cuatro líquidos iónicos muestran valores de  $D_2$  superiores a los del sulfolano (figura 4.34). Por otro lado, el [bmim][Tf<sub>2</sub>N] y el [hmim][Tf<sub>2</sub>N], que muestran solutropía, presentan valores de  $D_2 > 1$  a concentraciones bajas de tolueno como consecuencia de la disolución preferente del tolueno en el líquido iónico (ver tabla 16 del anexo I).

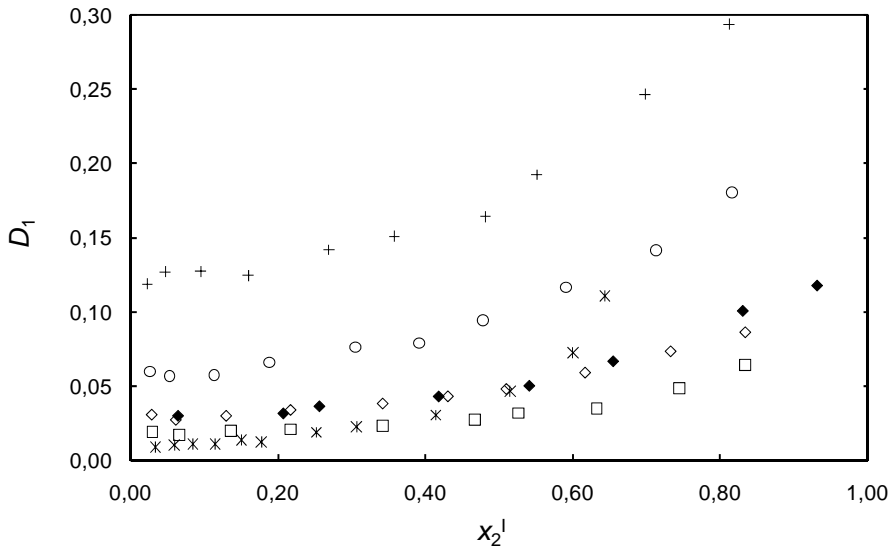
La influencia de la cadena alquílica en el catión imidazolio sobre la selectividad no mantiene la misma tendencia que en el caso de los coeficientes de reparto. A medida que crece la cadena alquílica, la selectividad de los líquidos iónicos disminuye (figura 4.35). El líquido iónico [mmim][Tf<sub>2</sub>N] es el que presenta los valores más elevados de selectividad, siendo estos superiores a los del sulfolano para todo  $x_2^I$ . Por otro lado, los valores de  $\alpha_{2,1}$  para el [emim][Tf<sub>2</sub>N] son similares a los del sulfolano a bajas concentraciones de tolueno y superiores a los de este disolvente a altos valores de  $x_2^I$ . Las selectividades del [bmim][Tf<sub>2</sub>N] y del [hmim][Tf<sub>2</sub>N] son inferiores a las del sulfolano en todo el intervalo de concentraciones.

En resumen, el [mmim][Tf<sub>2</sub>N] y el [emim][Tf<sub>2</sub>N] serían posibles alternativas al sulfolano en todo el intervalo de concentraciones, mientras que los líquidos iónicos [bmim][Tf<sub>2</sub>N] y [hmim][Tf<sub>2</sub>N] presentan elevadas capacidades de extracción de tolueno pero bajas selectividades. Estos dos últimos líquidos iónicos podrían combinarse con otros altamente selectivos para alcanzar simultáneamente valores de ambas propiedades extractivas superiores a las del sulfolano.

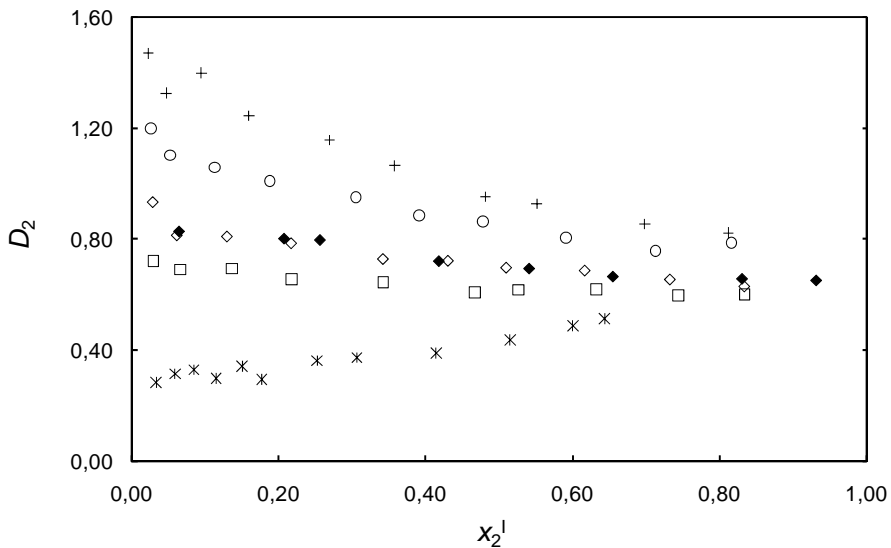
Lachwa y col. observaron diferencias entre las regiones de inmiscibilidad en mezclas binarias de los líquidos iónicos [xmim][Tf<sub>2</sub>N] y ciertos hidrocarburos aromáticos como el tolueno [97]. Según este trabajo, a medida que aumentaba la longitud de la cadena alquílica unida al catión imidazolio la región de inmiscibilidad entre el líquido iónico y el tolueno disminuía. Por otra parte, tal y como Arce y col. mostraron para los sistemas [xmim][Tf<sub>2</sub>N]–tolueno, el catión [xmim] con cadenas alquílicas largas se agrupa junto al anión formando una zona compacta de carga [43]. Las cadenas alquílicas se alinean formando una estructura ordenada que interacciona con el tolueno mediante enlaces de hidrógeno (H–H), siendo así capaz de disolver más cantidad de aromático. Esto es lo que se observa en los resultados crecientes de  $D_2$  en el orden [mmim][Tf<sub>2</sub>N] < [emim][Tf<sub>2</sub>N] < [bmim][Tf<sub>2</sub>N] < [hmim][Tf<sub>2</sub>N]. Por su parte, las cadenas alquílicas de mayor longitud confieren a los líquidos iónicos [xmim][Tf<sub>2</sub>N] una mayor zona de hidrofobicidad, donde el heptano se acomoda mejor, justificándose así la mayor cantidad de heptano disuelto en el líquido iónico y, por tanto, mayor  $D_1$  en el orden [hmim][Tf<sub>2</sub>N] > [bmim][Tf<sub>2</sub>N] > [emim][Tf<sub>2</sub>N] > [mmim][Tf<sub>2</sub>N].

Por último, según Meindersma y col. las cadenas alquílicas largas reducen el carácter aromático del líquido iónico aumentando, por tanto, la cantidad de heptano disuelto en mayor medida que la cantidad de tolueno [8]. Debido a esto, las selectividades para estos líquidos iónicos aumentan en el orden [hmim][Tf<sub>2</sub>N] < [bmim][Tf<sub>2</sub>N] < [emim][Tf<sub>2</sub>N] < [mmim][Tf<sub>2</sub>N].

Estas teorías que explican la influencia de la longitud de la cadena alquílica del catión imidazolio sobre los coeficientes de reparto y las selectividades podrían extenderse al catión piridinio, ya que las tendencias observadas para los líquidos iónicos [xmim][Tf<sub>2</sub>N] son idénticas a las que se aprecian al comparar el comportamiento a este respecto del [bpy][BF<sub>4</sub>] y del [hpy][BF<sub>4</sub>].

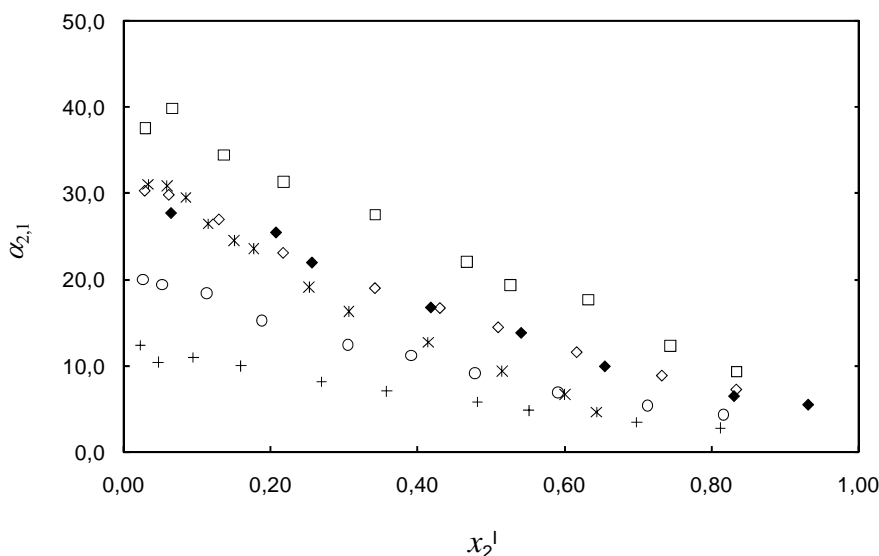


**Figura 4.33.** Coeficientes de reparto del heptano ( $D_1$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\square$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [mmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; +, {heptano (1) + tolueno (2) + [hmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38];  $\blacklozenge$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 298,2 K [42].



**Figura 4.34.** Coeficientes de reparto del tolueno ( $D_2$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\square$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [mmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; +, {heptano (1) + tolueno (2) + [hmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38];  $\blacklozenge$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 298,2 K [42].





**Figura 4.35.** Selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\square$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [mmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; +, {heptano (1) + tolueno (2) + [hmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38];  $\blacklozenge$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (3)} a 298,2 K [42].

#### 4.5.3. Influencia de la longitud de la cadena alquílica en el anión

En las figuras 4.36, 4.37 y 4.38 se han representado los valores de  $D_1$ ,  $D_2$  y  $\alpha_{2,1}$ , respectivamente, de los líquidos iónicos [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>], [emim][HSO<sub>4</sub>], [emim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] y [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] frente a  $x_2^I$ . Los resultados se han comparado con los correspondientes al sulfolano [38] y a los publicados por Meindersma y col. para los líquidos iónicos [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] y [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] [37].

Como puede apreciarse en los gráficos de las figuras 4.36–4.38, los resultados bibliográficos para el [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] y el [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] son similares a los resultados experimentales aquí presentados. Las mayores diferencias se observan en los valores de  $D_1$  y pueden ser debidas a la baja solubilidad del heptano en el líquido iónico, que dificulta el análisis de este compuesto en la fase iónica. Para  $D_2$  y  $\alpha_{2,1}$  los errores entre ambas medidas se encuentran en torno al 5%. Estos errores pueden ser debidos a la elevada pureza que presentan los líquidos iónicos suministrados por Iolitec (99% en peso) en comparación con los usados por Meindersma y col. [37] en su trabajo (98% el para [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] y síntesis propia para el [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>]).

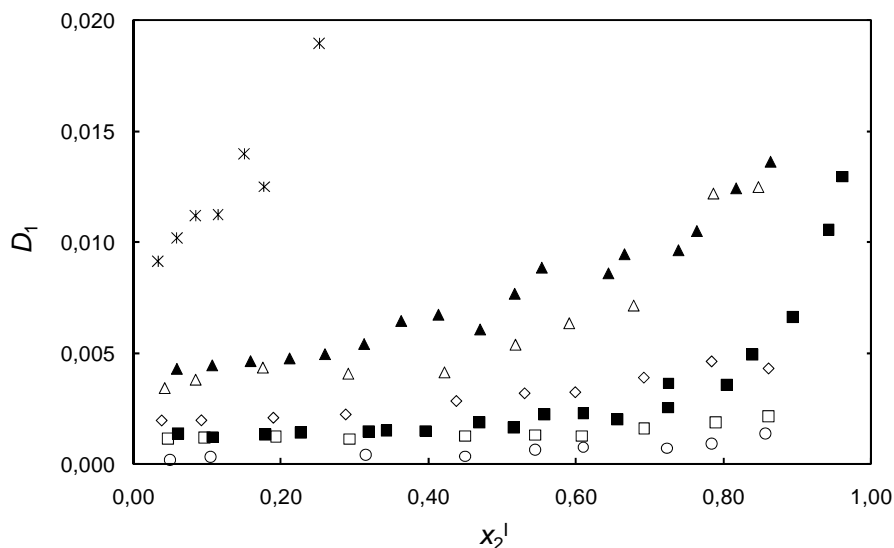
Los valores de  $D_1$  de los cuatro sistemas aquí estudiados, muy bajos, son inferiores a los del sulfolano para todo el intervalo de (figura 4.36). La elevada polaridad del anión sulfato podría explicar este comportamiento. Por otra parte, a medida que crece la cadena alquílica en el anión sulfato, los valores de  $D_1$  aumentan, lo que se explicaría por una reducción de la polaridad y el consecuente aumento de la afinidad del líquido iónico hacia el heptano.

Por su parte, los resultados de  $D_2$ , representados en la figura 4.37, son inferiores al sulfolano para todo  $x_2^I$ . La cantidad de tolueno disuelto y, por tanto,  $D_2$  aumentan con la longitud de la cadena alquílica del anión sulfato.

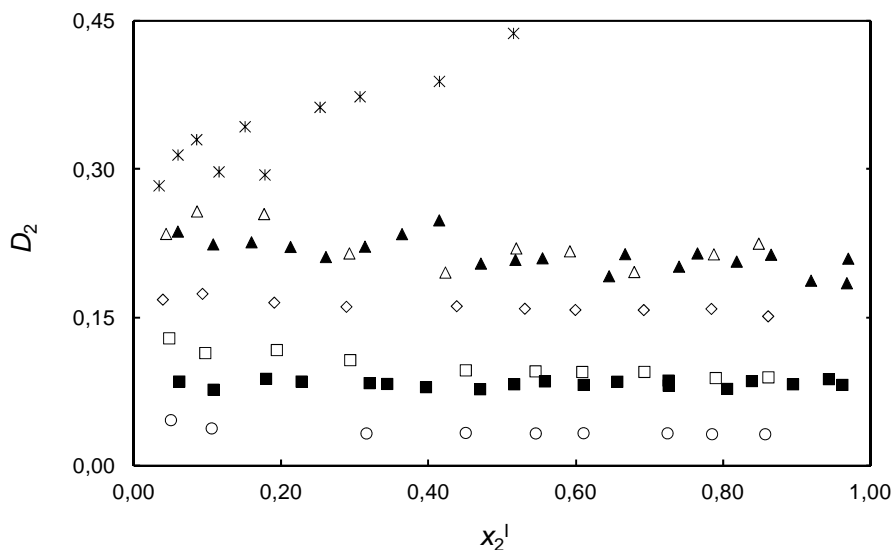
Finalmente, los valores de  $\alpha_{2,1}$  de los cuatro líquidos iónicos son superiores a los del sulfolano para todo el intervalo de composiciones (figura 4.38). Como consecuencia de una mayor solubilidad del tolueno y heptano, el líquido iónico [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] muestra los valores más bajos de  $\alpha_{2,1}$  mientras que los del [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] y del [emim][HSO<sub>4</sub>] son los más altos. Las diferencias prácticamente inapreciables (5% de desviación) entre el [emim][HSO<sub>4</sub>] y el [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] en  $\alpha_{2,1}$  pueden ser debidos a que el efecto de la longitud de la cadena alquílica en el catión y en el anión se compensan entre sí.

Al comparar los líquidos iónicos [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] y [emim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>], que se diferencian en el grupo metilo o etilo del catión imidazolio, se observa que el [emim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] muestra mayores valores de  $D_1$  y  $D_2$  a la vez que  $\alpha_{2,1}$  más bajas. Este comportamiento es el esperado para cadenas alquílicas de mayor longitud en el catión imidazolio, ya descrito en la sección 4.5.2.

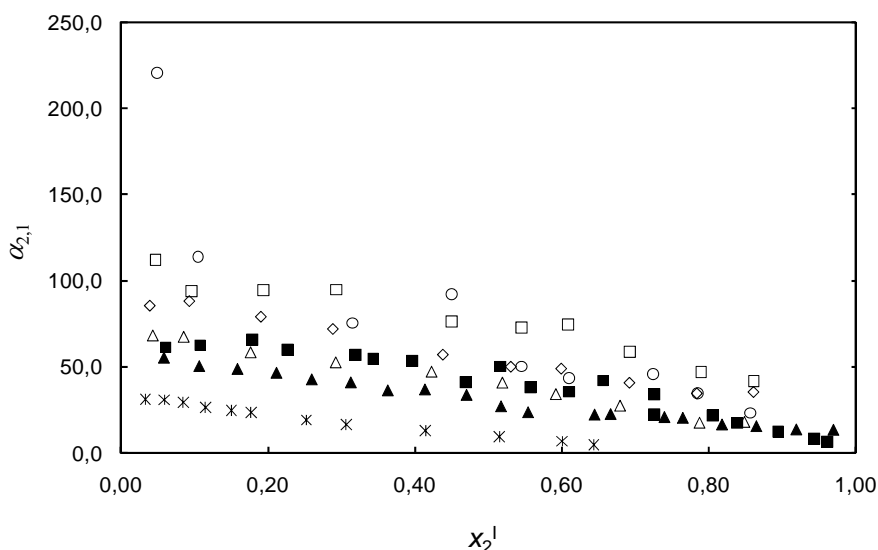
En vista de los resultados obtenidos, el anión sulfato confiere altos valores de selectividad a los líquidos iónicos que lo contienen debido a la polaridad que presenta. Estos líquidos iónicos imidazolio-sulfato podrían combinarse con otros menos selectivos pero con elevados coeficientes de reparto del tolueno y alcanzar así valores superiores al sulfolano en ambas propiedades extractivas. No obstante, debido a la elevada viscosidad del [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>], [emim][HSO<sub>4</sub>] y [emim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>], que dificulta su manejo, estos tres líquidos iónicos se descartaron en la selección de mezclas binarias para la extracción de aromáticos.



**Figura 4.36.** Coeficientes de reparto del heptano ( $D_1$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\square$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] (3)};  $\blacksquare$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] (3)} [37];  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][HSO<sub>4</sub>] (3)};  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] (3)};  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (3)};  $\blacktriangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (3) [37]};  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].



**Figura 4.37.** Coeficientes de reparto del tolueno ( $D_2$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\square$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] (3)};  $\blacksquare$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] (3)} [37];  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][HSO<sub>4</sub>] (3)};  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] (3)};  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (3)};  $\blacktriangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (3) [37]};  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].



**Figura 4.38.** Selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\square$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] (3)};  $\blacksquare$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] (3)} [37];  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][HSO<sub>4</sub>] (3)};  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] (3)};  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (3)};  $\blacktriangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (3)} [37];  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].

#### 4.5.4. Efecto del doble enlace en la cadena alquílica del catión imidazolio

En las figuras 4.39, 4.40 y 4.41 se han representado los resultados de  $D_1$ ,  $D_2$  y  $\alpha_{2,1}$ , respectivamente, de los líquidos iónicos [mpim][Tf<sub>2</sub>N] y [amim][Tf<sub>2</sub>N] frente a  $x_2^I$ . Los resultados se han comparado con los correspondientes al sulfolano [38] y con los obtenidos en esta Tesis para líquidos iónicos [emim][Tf<sub>2</sub>N] y [bmim][Tf<sub>2</sub>N].

Como puede observarse en los gráficos de las figuras 4.39–4.41, los resultados de  $D_1$ ,  $D_2$  y  $\alpha_{2,1}$  del [mpim][Tf<sub>2</sub>N] son intermedios entre los correspondientes a los líquidos iónicos [emim][Tf<sub>2</sub>N] y [bmim][Tf<sub>2</sub>N]. Esto está en consonancia con el efecto de la longitud de la cadena alquílica del catión imidazolio sobre la capacidad extractiva y la selectividad del líquido iónico, aspecto previamente discutido en la sección 4.5.2.

En la figura 4.39 se comprueba que los coeficientes de reparto del heptano del líquido iónico [mpim][Tf<sub>2</sub>N] son superiores a los del [amim][Tf<sub>2</sub>N]. A igualdad de longitud de la cadena alquílica del catión imidazolio el doble enlace del grupo alilo

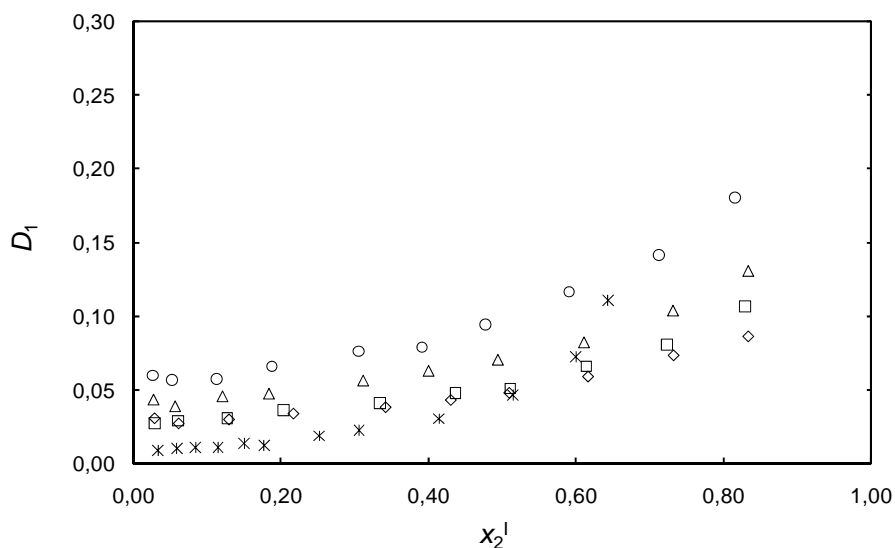
parece reducir la afinidad del [amim][Tf<sub>2</sub>N] hacia el heptano comparado con el líquido iónico [mpim][Tf<sub>2</sub>N]. Los valores de  $D_1$  que alcanza el [amim][Tf<sub>2</sub>N] son similares a los del [emim][Tf<sub>2</sub>N]. Por otra parte, ambos líquidos iónicos presentan coeficientes de reparto del heptano superiores a los del sulfolano para  $x_2^I < 0,6$ .

Esta tendencia se mantiene al comparar los valores del coeficiente de reparto del tolueno representados en la figura 4.40. El líquido iónico [amim][Tf<sub>2</sub>N] muestra valores ligeramente inferiores a los del [mpim][Tf<sub>2</sub>N] en todo el intervalo de concentraciones, alcanzando resultados similares a los del [emim][Tf<sub>2</sub>N]. Además, los valores de  $D_2$  de ambos líquidos iónicos superan a los del sulfolano para cualquier valor de  $x_2^I$ .

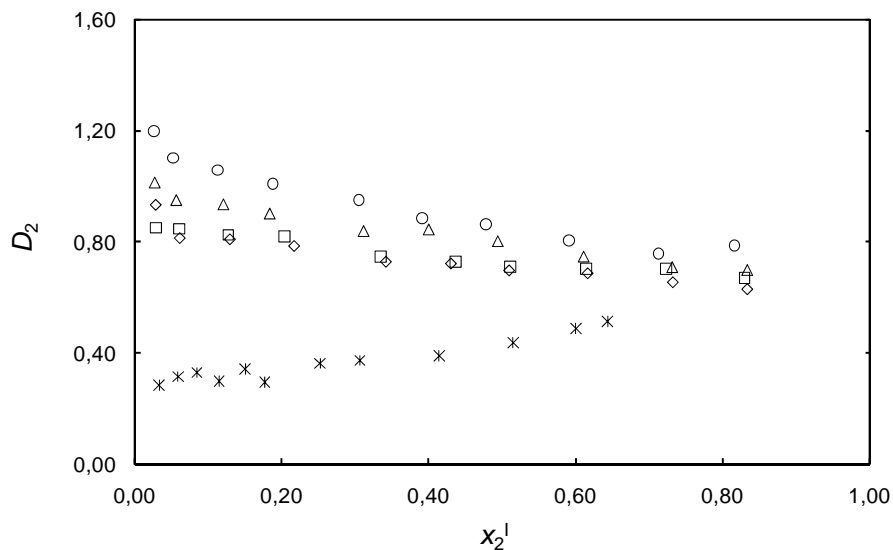
Según estos valores de  $D_1$  y  $D_2$  cabe esperar que las selectividades para el líquido iónico [amim][Tf<sub>2</sub>N] sean superiores a las del [mpim][Tf<sub>2</sub>N] y similares a las del [emim][Tf<sub>2</sub>N]. Esto es lo que se observa en los resultados mostrados en la figura 4.41.

En resumen, a igualdad de carbonos en la cadena alquílica del catión imidazolio, introducir un doble enlace parece mejorar la selectividad del líquido iónico aunque empeora ligeramente la capacidad de extracción del tolueno. El doble enlace parece reducir el carácter hidrófobo de la cadena alquílica dificultando la acomodación del heptano y por ende su disolución. Asimismo, los enlaces H–H entre el líquido iónico y el tolueno parecen ser más débiles y por tanto la cantidad de tolueno disuelta también es menor.

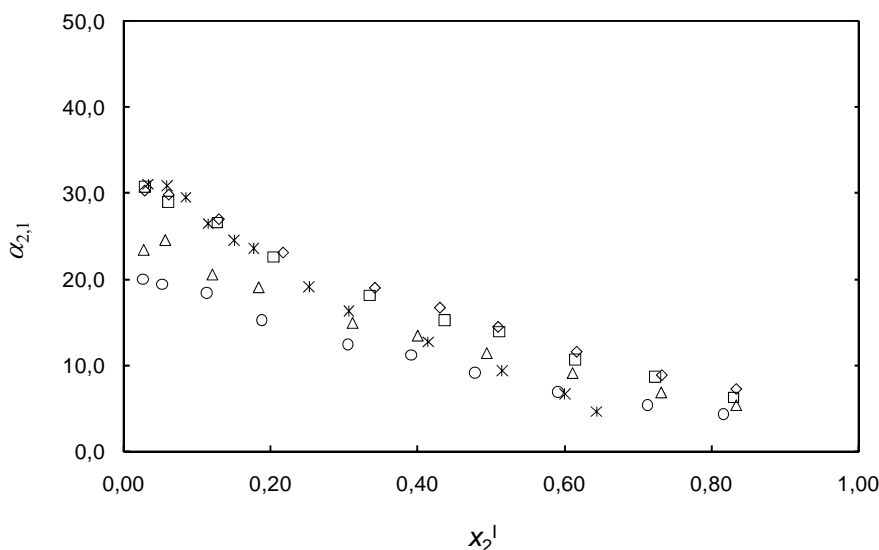
Ambos líquidos iónicos, el [mpim][Tf<sub>2</sub>N] y el [amim][Tf<sub>2</sub>N] serían, en principio, aptos para reemplazar al sulfolano debido a que muestran valores de  $D_2$  superiores y selectividades similares a los de este disolvente.



**Figura 4.39.** Coeficientes de reparto del heptano ( $D_1$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [mpim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\square$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [amim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].



**Figura 4.40.** Coeficientes de reparto del tolueno ( $D_2$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [mpim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\square$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [amim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].



**Figura 4.41.** Selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\Delta$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [mpim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\square$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [amim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].

#### 4.5.5. Influencia de la posición del grupo metilo en el catión piridinio

En las figuras 4.42, 4.43 y 4.44 se han representado los valores de  $D_1$ ,  $D_2$  y  $\alpha_{2,1}$ , respectivamente, de los isómeros [2bmpy][BF<sub>4</sub>], [3bmpy][BF<sub>4</sub>] y [4bmpy][BF<sub>4</sub>] frente a  $x_2^I$ , junto con los correspondientes al sulfolano y a los publicados por Meindersma y col. para el líquido iónico [4bmpy][BF<sub>4</sub>] [38]. Los resultados obtenidos para el [4bmpy][BF<sub>4</sub>] son comparables a los previamente publicados para este mismo líquido iónico teniendo en cuenta la diferencia de purzas (97% para el [4bmpy][BF<sub>4</sub>] empleado por Meindersma y col. y 99% para el utilizado en esta Tesis).

En las figuras 4.42–4.44 se observa que el isómero [2bmpy][BF<sub>4</sub>] es el que presenta valores diferentes para  $D_1$ ,  $D_2$  y  $\alpha_{2,1}$  con respecto a los otros dos líquidos iónicos: [3bmpy][BF<sub>4</sub>] y [4bmpy][BF<sub>4</sub>], cuyos coeficientes de reparto y selectividades son prácticamente coincidentes. Según un estudio realizado por Lee y col. estas diferencias pueden deberse a los cambios producidos en la polaridad y en los parámetros de Kamlet–Taft (relacionados con la capacidad de ceder y aceptar protones de un disolvente) al modificarse la estructura de los líquidos iónicos. Según

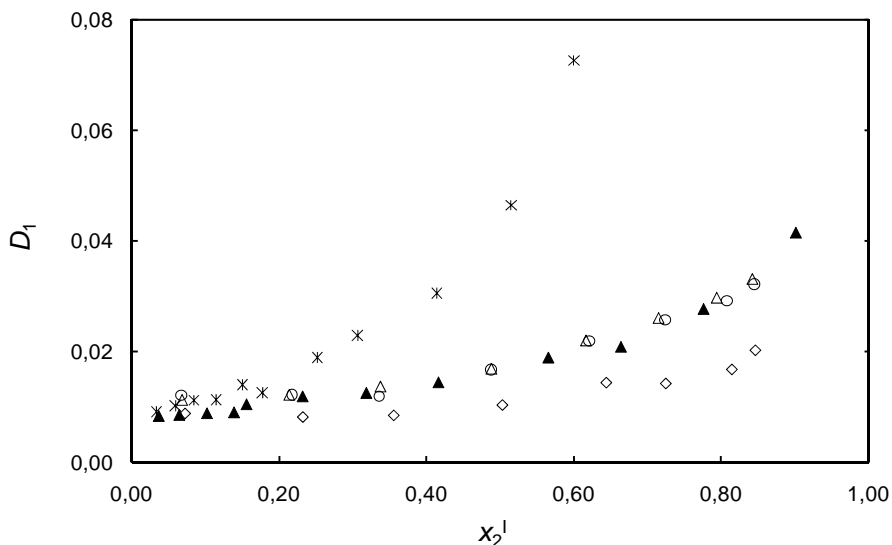
este trabajo, los isómeros con el grupo metilo en posición 2, isómero *orto*, presentan menor polaridad y acidez que los isómeros *meta* y *para* [98].

Los valores de  $D_1$  de los tres líquidos iónicos se encuentran por debajo de los del sulfolano para todo el intervalo de concentraciones, como queda reflejado en la figura 4.42. De los tres isómeros, el [2bmpy][BF<sub>4</sub>] es el que presenta los valores más bajos.

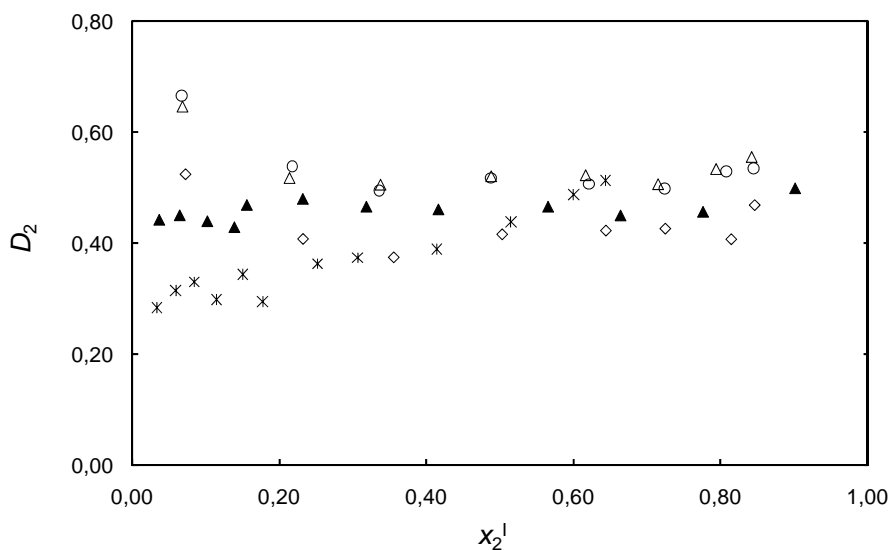
Para el coeficiente de reparto del tolueno, el [3bmpy][BF<sub>4</sub>] y el [4bmpy][BF<sub>4</sub>] muestran valores superiores a los del sulfolano a  $x_2^I < 0,6$  y similares a aquél a concentraciones de tolueno elevadas (figura 4.43). Por el contrario, [2bmpy][BF<sub>4</sub>] disuelve menos cantidad de tolueno, siendo por ello los valores de  $D_2$  menores que los de los otros dos isómeros y los del sulfolano. La disminución de la solubilidad del heptano en [2bmpy][BF<sub>4</sub>] es proporcionalmente mayor que la del tolueno. Por ello, este isómero es el que presenta mayores valores de selectividad. No obstante, los tres isómeros muestran valores de  $\alpha_{2,1}$  por encima de los del sulfolano para todo  $x_2^I$  (figura 4.44).

Por tanto, a bajas concentraciones de tolueno los tres líquidos iónicos serían una alternativa al sulfolano. El líquido iónico *orto*-sustituido produciría mejoras en la selectividad con respecto al *meta* y *para*-sustituido, pero por el contrario reduciría la capacidad de extracción del tolueno.

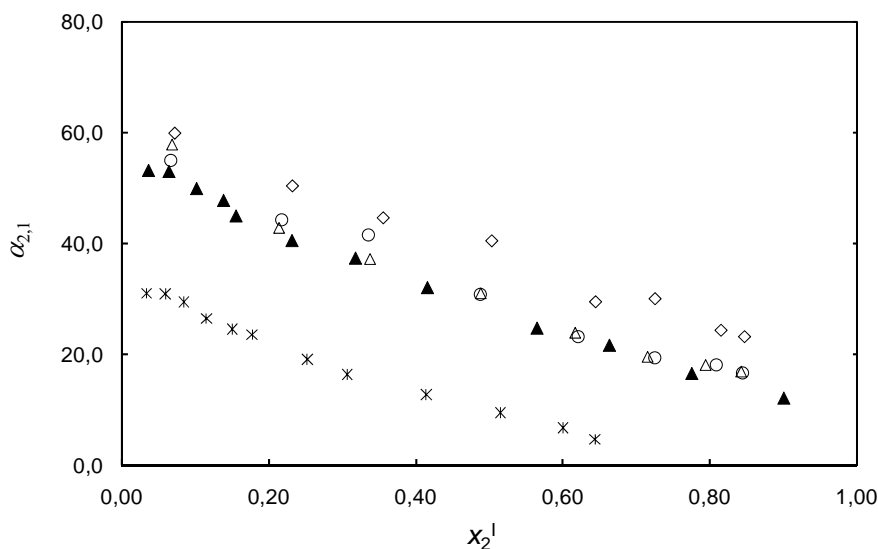




**Figura 4.42.** Coeficientes de reparto del heptano ( $D_1$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [2bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [3bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)};  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)};  $\blacktriangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38];  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].



**Figura 4.43.** Coeficientes de reparto del tolueno ( $D_2$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [2bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [3bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)};  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)};  $\blacktriangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38];  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].



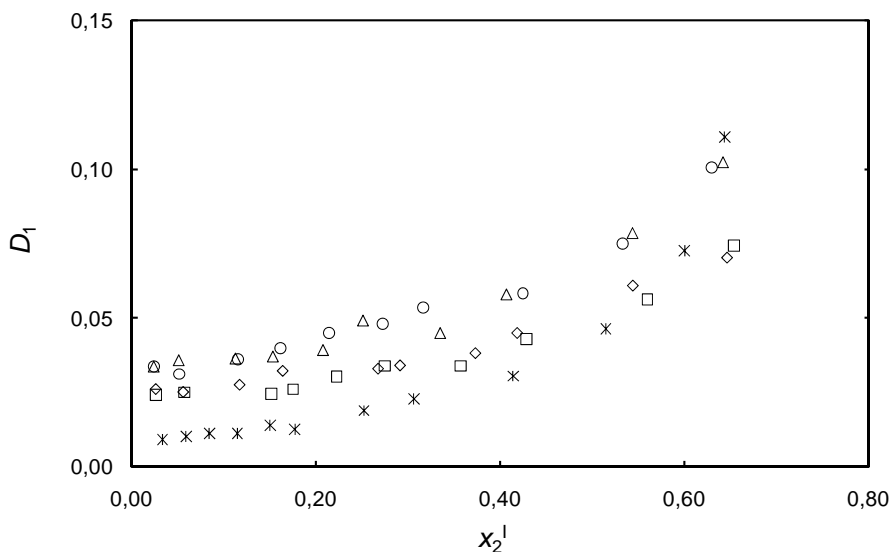
**Figura 4.44.** Selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K de los sistemas: ◇, {heptano (1) + tolueno (2) + [2bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)}; ○, {heptano (1) + tolueno (2) + [3bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)}; △, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)}; ▲, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38]; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].

#### 4.5.6. Efecto del grado de sustitución del catión piridinio

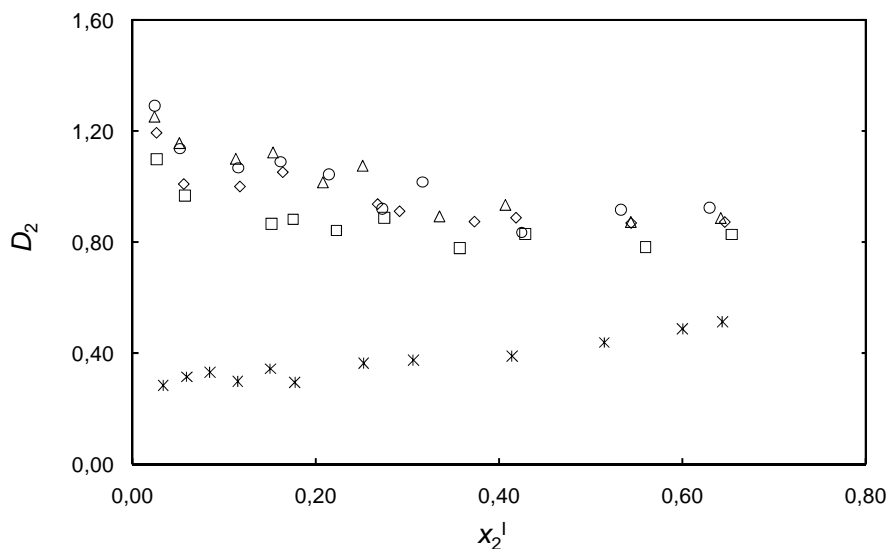
En las figuras 4.45–4.47 se han representado los valores de  $D_1$ ,  $D_2$ , y  $\alpha_{2,1}$  frente a  $x_2^I$  de los líquidos iónicos [epy][Tf<sub>2</sub>N], [2empy][Tf<sub>2</sub>N], [3empy][Tf<sub>2</sub>N] y [4empy][Tf<sub>2</sub>N], que muestran uno o dos sustituyentes en el catión. Los valores de  $D_1$ ,  $D_2$  y  $\alpha_{2,1}$  de estos cuatro líquidos iónicos son superiores a los correspondientes al sulfolano [38].

Los valores de  $D_1$  y  $D_2$  parecen aumentar al incorporar un grupo metilo en el catión [epy] para los líquidos iónicos [3empy][Tf<sub>2</sub>N] y [4empy][Tf<sub>2</sub>N] (figuras 4.45 y 4.46), que se distinguen del isómero [2empy][Tf<sub>2</sub>N] debido a cambios en la polaridad, como sucedía con los líquidos iónicos piridinio–tetrafluoroborato. Sin embargo, no es posible extraer ninguna conclusión clara, ya que las diferencias observadas entre los valores de los distintos líquidos iónicos, menores que las encontradas con los líquidos iónicos piridinio–tetrafluoroborato, podrían ser debidas a errores experimentales.

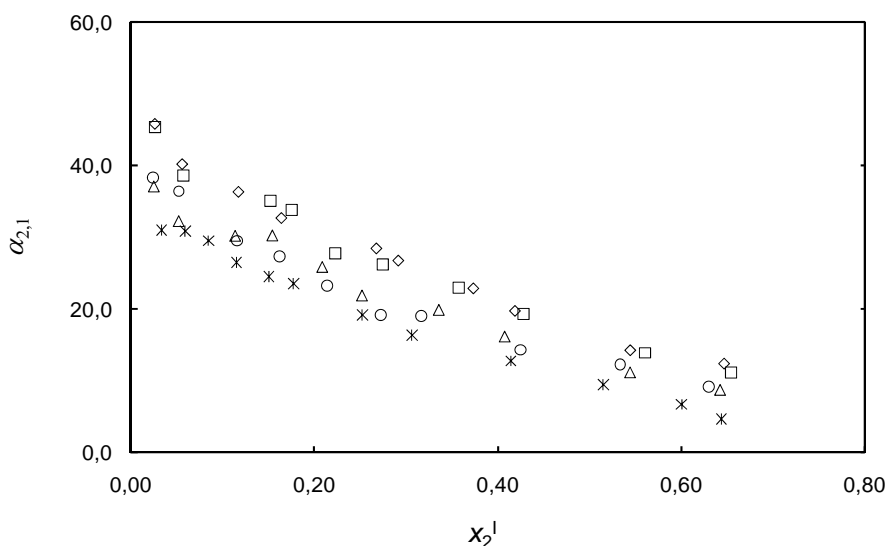
Dado que estos líquidos iónicos muestran solutropía, los valores de  $D_2$  son superiores a la unidad a concentraciones bajas de tolueno e inferiores a concentraciones elevadas (ver tabla 12 del anexo I).



**Figura 4.45.** Coeficientes de reparto del heptano ( $D_1$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\square$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [epy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [2empty][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [3empty][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [4empty][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].



**Figura 4.46.** Coeficientes de reparto del tolueno ( $D_2$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\square$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [epy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [2empty][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [3empty][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [4empty][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].



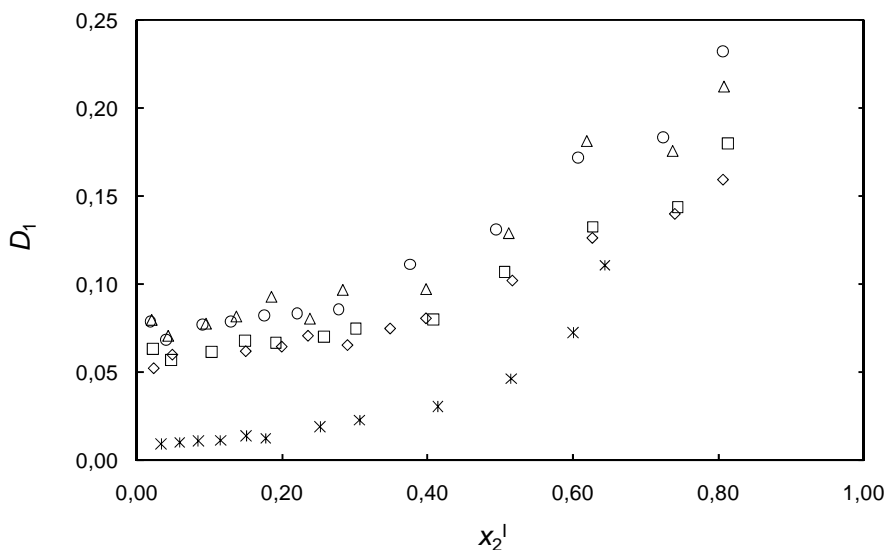
**Figura 4.47.** Selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K de los sistemas: □, {heptano (1) + tolueno (2) + [epy][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; ◇, {heptano (1) + tolueno (2) + [2empy][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; △, {heptano (1) + tolueno (2) + [3empy][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; ○, {heptano (1) + tolueno (2) + [4empy][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].

En las figuras 4.48–4.50 se han representado los valores de  $D_1$ ,  $D_2$ , y  $\alpha_{2,1}$  frente a  $x_2^I$  para los líquidos iónicos [bpy][Tf<sub>2</sub>N], [2bmpy][Tf<sub>2</sub>N], [3bmpy][Tf<sub>2</sub>N], [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] y para el sulfolano [38]. Nuevamente, estos líquidos iónicos presentan solutropía y los valores de  $D_2$  son superiores a la unidad a concentraciones bajas de tolueno e inferiores a la unidad a concentraciones altas debido al cambio de afinidad hacia el líquido iónico y el heptano (ver tabla 13 del anexo I).

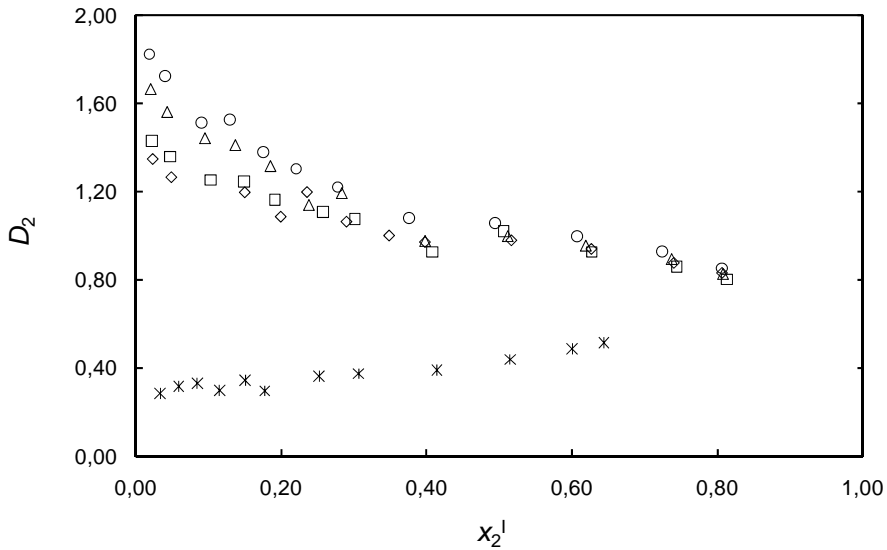
Los coeficientes de reparto del heptano y del tolueno para estos cuatro líquidos iónicos (figuras 4.48 y 4.49, respectivamente) son superiores a los correspondientes al sulfolano en todo el intervalo de concentraciones. Sin embargo, los valores de selectividad se encuentran por debajo de los de este disolvente orgánico (figura 4.50). Trabajando con sustituyentes butilo en el catión piridinio en vez de etilo se consiguen peores resultados de selectividad de los líquidos iónicos y mejores coeficientes de reparto del tolueno por efecto de la longitud de la cadena alquílica (ver tablas 12 y 13 del anexo I).

Por otra parte, los efectos observados en los valores de  $D_1$ ,  $D_2$ , y  $\alpha_{2,1}$  al incorporar un grupo metilo al catión butilpiridinio son similares a los ya comentados para el caso del catión etilpiridinio. Igualmente, las diferencias en estos valores provocados por cambios en la posición del grupo metilo en los isómeros [2bmpy][Tf<sub>2</sub>N], [3bmpy][Tf<sub>2</sub>N] y [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] son también pequeñas, no pudiéndose alcanzar ninguna conclusión clara. Sin embargo, sí parece que los resultados para el [3bmpy][Tf<sub>2</sub>N] y el [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] son coincidentes, mientras que el [2bmpy][Tf<sub>2</sub>N] mantiene los valores de los coeficientes de reparto y la selectividad del [bpy][Tf<sub>2</sub>N].

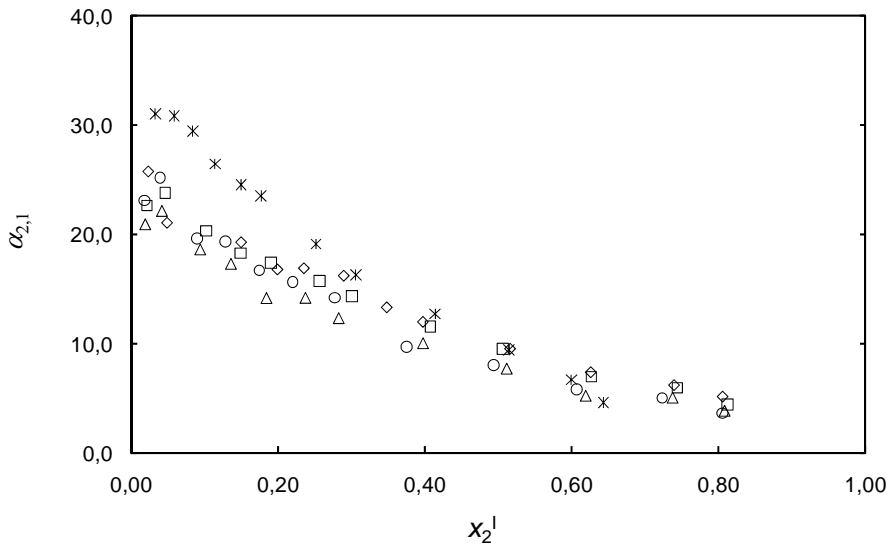
Los líquidos iónicos [bpy][Tf<sub>2</sub>N], [2bmpy][Tf<sub>2</sub>N], [3bmpy][Tf<sub>2</sub>N] y [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N], que muestran elevadas capacidades de extracción del tolueno, serían una buena alternativa para ser combinados con otros de elevada selectividad para poder alcanzar simultáneamente propiedades extractivas superiores a las del sulfolano.



**Figura 4.48.** Coeficientes de reparto del heptano ( $D_1$ ) a 313,2 K de los sistemas: □, {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; ◇, {heptano (1) + tolueno (2) + [2bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; △, {heptano (1) + tolueno (2) + [3bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; ○, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].



**Figura 4.49.** Coeficientes de reparto del tolueno ( $D_2$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\square$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [2bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [3bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].

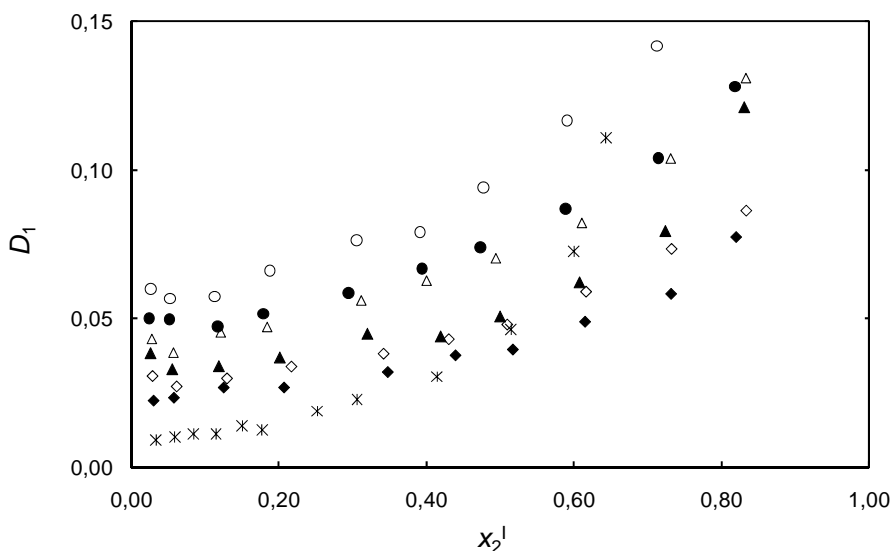


**Figura 4.50.** Selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\square$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [2bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [3bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].

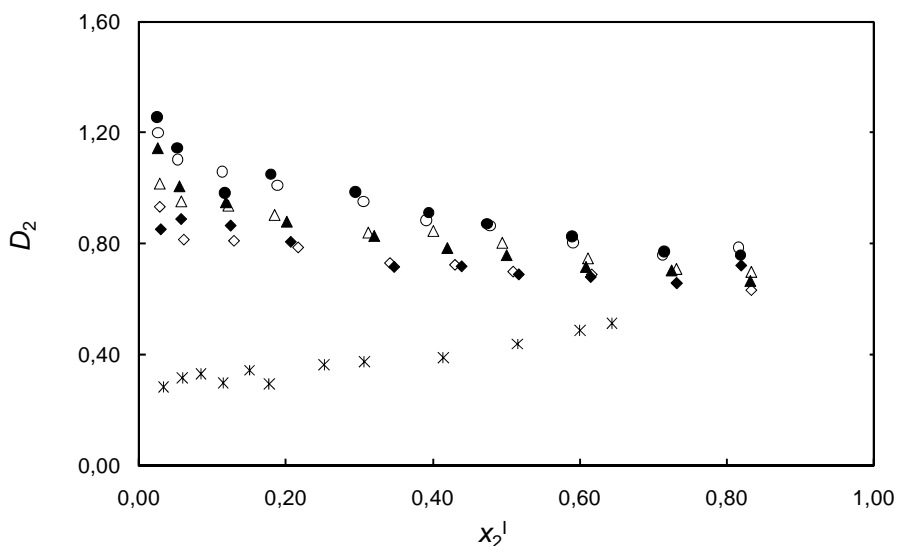
#### 4.5.7. Efecto del grado de sustitución del catión imidazolio

En las figuras 4.51, 4.52 y 4.53 se han representado los valores de  $D_1$ ,  $D_2$  y  $\alpha_{2,1}$  de los líquidos iónicos [edmim][Tf<sub>2</sub>N], [pdmim][Tf<sub>2</sub>N] y [bdmim][Tf<sub>2</sub>N] frente a  $x_2^I$ . Los resultados obtenidos para estos líquidos iónicos tri-sustituídos se han comparado con los correspondientes al sulfolano [38] y con los de los líquidos iónicos [emim][Tf<sub>2</sub>N], [mpim][Tf<sub>2</sub>N] y [bmim][Tf<sub>2</sub>N].

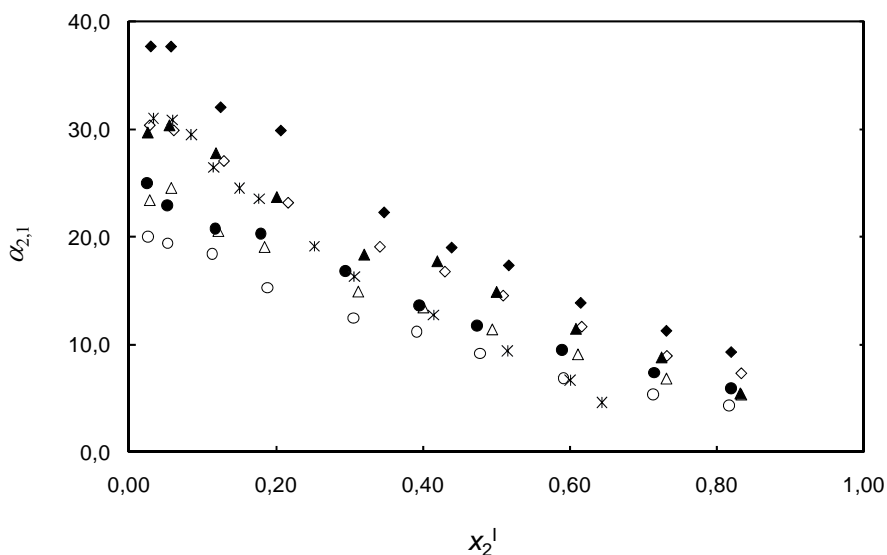
Para simplificar la lectura de los gráficos, los resultados correspondientes a los líquidos iónicos con catión [xmim] se han representado por símbolos huecos y los líquidos iónicos con catión [xdmim] por símbolos rellenos.



**Figura 4.51.** Coeficientes de reparto del heptano ( $D_1$ ) a 313,2 K de los sistemas: ◆, {heptano (1) + tolueno (2) + [edmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; ◇, {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; ▲, {heptano (1) + tolueno (2) + [pdmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; △, {heptano (1) + tolueno (2) + [mpim][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; ●, {heptano (1) + tolueno (2) + [bdmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; ○, {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].



**Figura 4.52.** Coeficientes de reparto del tolueno ( $D_2$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\blacklozenge$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [edmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\blacktriangledown$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\blacktriangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [pdmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [mpim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\bullet$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bdmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].



**Figura 4.53.** Selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\blacklozenge$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [edmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\blacktriangledown$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\blacktriangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [pdmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [mpim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\bullet$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bdmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].



En las figuras 4.51–4.53 se observa que el líquido iónico tipo [xdmim][Tf<sub>2</sub>N] con mayor longitud de la cadena alquílica es el que proporciona los valores más altos de  $D_1$  y  $D_2$  y los más bajos de  $\alpha_{2,1}$ . Así, el líquido iónico [bdmim][Tf<sub>2</sub>N] muestra los mayores coeficientes de reparto del heptano y del tolueno y las selectividades más bajas. Esta tendencia es la ya observada en la sección 4.5.2 y parece mantenerse también para este tipo de líquidos iónicos con tres sustituyentes.

Por otro lado, el [edmim][Tf<sub>2</sub>N], [pdmim][Tf<sub>2</sub>N] y [bdmim][Tf<sub>2</sub>N] muestran valores de  $D_2$  mayores que los del sulfolano en todo el intervalo de concentraciones (figura 4.52), pero sólo el [edmim][Tf<sub>2</sub>N] y el [pdmim][Tf<sub>2</sub>N] superan a este disolvente orgánico en materia de selectividad (figura 4.53). Según estos resultados, el [edmim][Tf<sub>2</sub>N] y el [pdmim][Tf<sub>2</sub>N] podrían ser considerados de manera individual como alternativas al sulfolano en el proceso de extracción líquido-líquido del tolueno de sus mezclas con heptano.

Por otro lado, los valores de  $D_2$  (ver tabla 16 del anexo I) del [pdmim][Tf<sub>2</sub>N] y el [bdmim][Tf<sub>2</sub>N] a bajos valores de  $x_2^1$  son superiores a la unidad como consecuencia de la solutropía observada en estos dos sistemas.

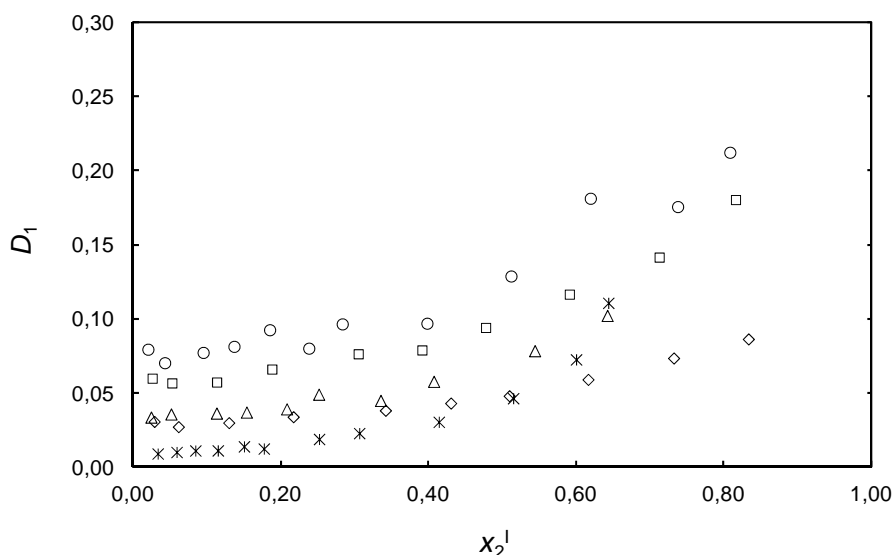
A continuación se pasa a estudiar la influencia de aumentar el grado de sustitución del catión imidazolio (introduciendo un grupo metilo en posición 2) sobre los valores alcanzados por los coeficientes de reparto y la selectividad. Como muestra la figura 4.51, los valores de  $D_1$  de los líquidos iónicos [xdmim][Tf<sub>2</sub>N] son inferiores a los correspondientes a los [xmim][Tf<sub>2</sub>N]. Sin embargo, no se ha observado ningún efecto significativo en  $D_2$  (figura 4.52). Los valores de selectividad, entonces, se incrementan en los líquidos iónicos [xdmim][Tf<sub>2</sub>N] con respecto a los de los [xmim][Tf<sub>2</sub>N] (figura 4.53).

En conclusión, la incorporación de un grupo metilo en posición 2 en un catión [xdmim] parece reducir los valores del coeficiente de reparto del heptano con respecto al correspondiente [xmim], dejando inalterados los valores del coeficiente de reparto del tolueno. Por consiguiente, esto produce mejoras en las selectividades del líquido iónico. Dado que sólo se ve afectada la disolución del heptano en los líquidos iónicos, se podría decir que el grupo metilo en posición 2 modifica la hidrofobicidad del líquido iónico, dificultando la acomodación del heptano en la cadena alquílica.

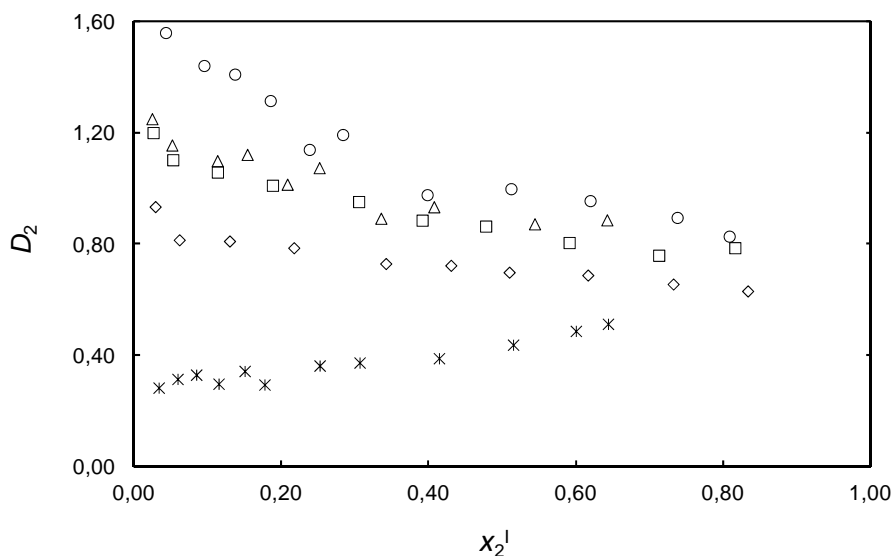
#### 4.5.8. Efecto del catión

Mediante la representación en los gráficos 4.54–4.56 de los valores de  $D_1$ ,  $D_2$  y  $\alpha_{2,1}$  frente a  $x_2^I$  de los líquidos iónicos [emim][Tf<sub>2</sub>N], [3empy][Tf<sub>2</sub>N], [bmim][Tf<sub>2</sub>N] y [3bmpy][Tf<sub>2</sub>N] se han estudiado las diferencias de comportamiento entre el catión piridinio y el catión imidazolio en los que atañe a sus propiedades extractivas. Se han comparado, por tanto, dos parejas de líquidos iónicos con el mismo anión, misma longitud de cadenas alquílicas e igual número de sustituyentes pero diferente catión.

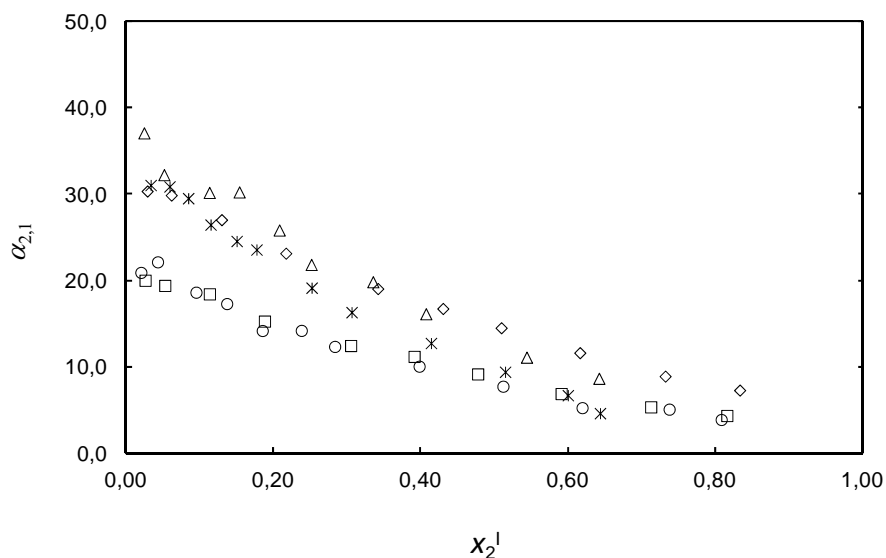
El carácter más aromático del catión piridinio con respecto al imidazolio se traduce en una mayor afinidad hacia el tolueno y, por tanto, en mayores valores de  $D_2$  [8]. Así, tal y como muestra la figura 4.55, los valores de  $D_2$  del [3empy][Tf<sub>2</sub>N] son superiores a los del [emim][Tf<sub>2</sub>N], y los del [3bmpy][Tf<sub>2</sub>N] mayores que los del [bmim][Tf<sub>2</sub>N]. Sin embargo, los valores de selectividad de ambos cationes son prácticamente iguales (figura 4.56). Las pequeñas diferencias observadas en los valores de  $D_1$  de la figura 4.54 entre ambos cationes compensan los mayores coeficientes de reparto del tolueno del catión piridinio, manteniendo valores similares de selectividad en los cationes imidazolio y piridinio.



**Figura 4.54.** Coeficientes de reparto del heptano ( $D_1$ ) a 313,2 K de los sistemas: ◇, {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; △, {heptano (1) + tolueno (2) + [3empy][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; □, {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; ○, {heptano (1) + tolueno (2) + [3bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].



**Figura 4.55.** Coeficientes de reparto del tolueno ( $D_2$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [3empy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\square$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [3bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].



**Figura 4.56.** Selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [3empy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\square$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [3bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].

#### 4.5.9. Efecto de la introducción de átomos de flúor en el anión sulfonato

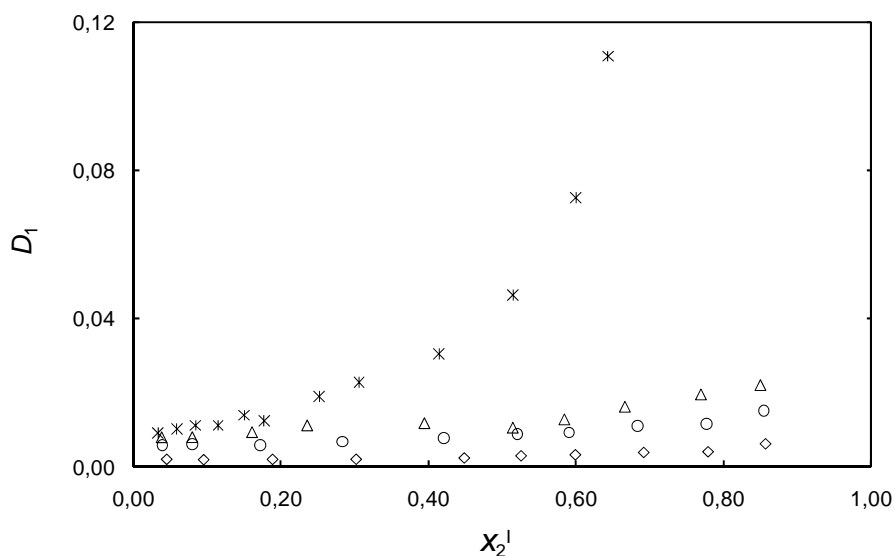
En las figuras 4.57, 4.58 y 4.59 se han representado los resultados de  $D_1$ ,  $D_2$  y  $\alpha_{2,1}$  de los líquidos iónicos [emim][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>], [emim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] y [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] frente a x<sub>2</sub><sup>1</sup>. Los resultados se han comparado con los correspondientes al sulfolano [38].

La baja solubilidad del heptano de estos tres líquidos iónicos se traduce en valores bajos de  $D_1$  y elevados de  $\alpha_{2,1}$  (figura 4.57 y 4.59). El líquido iónico [emim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] muestra los mayores valores de  $D_1$  y menores de  $\alpha_{2,1}$  comparado con el [emim][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] y el [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]. Además, todos ellos son más selectivos que el sulfolano. Por otro lado, los valores de  $D_2$  de los tres líquidos iónicos son inferiores a los del sulfolano excepto para el [emim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] y el [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] a concentraciones bajas de tolueno, que son similares a los de este disolvente orgánico (figura 4.58).

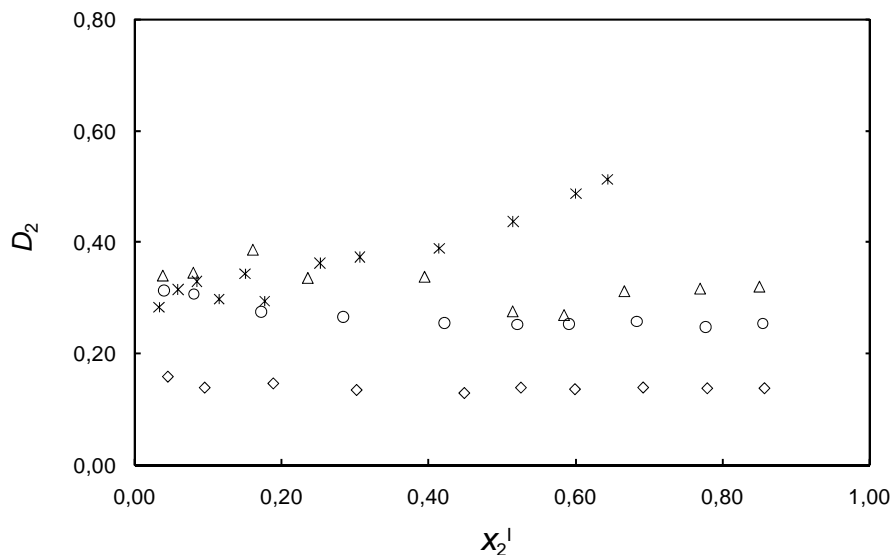
Según el trabajo de Blahut y col., las interacciones soluto-[emim][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] son débiles para el tolueno y el heptano, siéndolo mucho más para los compuestos alifáticos que para los aromáticos. Esto origina bajos coeficientes de reparto y elevadas selectividades [92]. La introducción de átomos de flúor en el anión sulfonato parece reforzar las interacciones líquido iónico-tolueno y líquido iónico-heptano, aumentando los valores de  $D_1$  y  $D_2$  y reduciendo  $\alpha_{2,1}$ . A pesar de esto, las selectividades del [emim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] y del [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] siguen siendo superiores a las del sulfolano (figura 4.59).

Aunque ninguno de estos tres líquidos iónicos presente a la vez valores de  $D_2$  y  $\alpha_{2,1}$  superiores a los del sulfolano, podrían combinarse con otros líquidos iónicos que posean elevados coeficientes de reparto, con lo que estas mezclas podrían alcanzar selectividades y coeficientes de reparto del tolueno superiores a los del sulfolano. Además, algunos líquidos iónicos fluorados presentan valores de viscosidad y estabilidad química apropiados para la extracción líquido-líquido [97].

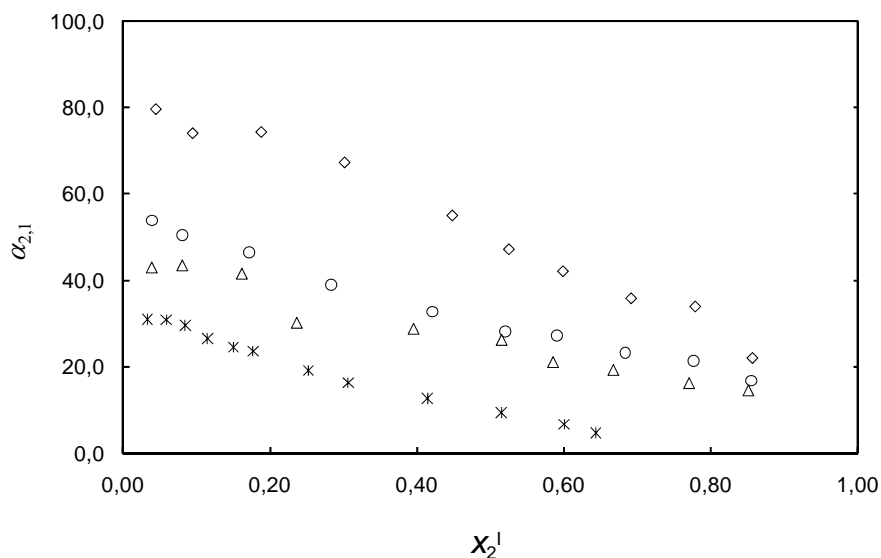
El líquido iónico [emim][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] ha resultado ser complicado de manejar debido a su elevada viscosidad y el [emim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] cambiaba de color (de transparente a opaco) con el tiempo, lo que puede ser señal de una descomposición química. Por tanto, sólo se considerará el [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] para los ensayos de extracción de aromáticos con mezclas de líquidos iónicos.



**Figura 4.57.** Coeficientes de reparto del heptano ( $D_1$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] (3)};  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (3)}; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].



**Figura 4.58.** Coeficientes de reparto del tolueno ( $D_2$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\diamond$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] (3)};  $\triangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] (3)};  $\circ$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (3)}; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].



**Figura 4.59.** Selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K de los sistemas: ◇, {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] (3)}; △, {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] (3)}; ○, {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (3)}; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].

#### 4.6. Conclusiones

El objetivo de este capítulo ha sido encontrar líquidos iónicos potenciales para conformar mezclas que puedan presentar propiedades extractivas superiores a las del sulfolano, evaluar la viabilidad de los mismos de manera individual en la extracción de aromáticos y estudiar los efectos de la estructura de este tipo de compuestos sobre la selectividad y la capacidad de extracción.

Para ello, se ha determinado el ELL de 29 sistemas ternarios formados por heptano, tolueno y un líquido iónico puro. La fiabilidad de los resultados experimentales del ELL se ha comprobado mediante la correlación de Othmer–Tobias. El modelo termodinámico NRTL (Non–Random Two–Liquid) se ha empleado para correlacionar satisfactoriamente los resultados experimentales del ELL.

Los 29 líquidos iónicos empleados han resultado ser inmiscibles en la fase orgánica. Esta propiedad supondría una ventaja para el proceso de extracción con

respecto al empleo de disolventes orgánicos volátiles como el sulfolano, como ya se comentó en el caso de las mezclas binarias estudiadas en el capítulo 3.

Los líquidos iónicos basados en el catión piridinio y en el anión bis(trifluorometilsulfonil)imida, así como el [bmim][Tf<sub>2</sub>N], el [hmim][Tf<sub>2</sub>N], el [pdmim][Tf<sub>2</sub>N] y el [bdmim][Tf<sub>2</sub>N], presentan solutropía, o cambio en el signo de la pendiente de las rectas de reparto a medida que aumenta la concentración de tolueno en la alimentación. Estos líquidos iónicos presentan valores del coeficiente de reparto del tolueno superiores a la unidad a concentraciones bajas de tolueno e inferiores a la unidad para concentraciones altas. Los líquidos iónicos imidazolio-sulfonato, imidazolio-sulfato y piridinio-tetrafluoroborato no muestran solutropía y son en general disolventes altamente selectivos y con baja capacidad de extracción del tolueno.

De entre todos los líquidos iónicos ensayados, a continuación se enumeran, agrupados por familias, aquéllos que podrían emplearse de manera individual en los procesos de extracción de tolueno de sus mezclas con heptano por presentar simultáneamente coeficientes de reparto del tolueno y selectividades superiores al sulfolano:

- [hpy][BF<sub>4</sub>].
- [mmim][Tf<sub>2</sub>N], [emim][Tf<sub>2</sub>N], [mpim][Tf<sub>2</sub>N], [amim][Tf<sub>2</sub>N], [edmim][Tf<sub>2</sub>N] y [pdmim][Tf<sub>2</sub>N].
- [2bmpy][BF<sub>4</sub>], [3bmpy][BF<sub>4</sub>] y [4bmpy][BF<sub>4</sub>].
- [epy][Tf<sub>2</sub>N], [2empy][Tf<sub>2</sub>N], [3empy][Tf<sub>2</sub>N] y [4empy][Tf<sub>2</sub>N].

Los líquidos iónicos [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>], [emim][HSO<sub>4</sub>], [emim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] y [emim][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] se han descartado por problemas de manejo relacionados con la elevada viscosidad que mostraban. El líquido iónico [emim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] también se ha desechado debido a cambios de color, probablemente ocasionados por descomposición en presencia de humedad, tolueno o heptano.

Por último, los líquidos iónicos [bpy][Tf<sub>2</sub>N], [2bmpy][Tf<sub>2</sub>N], [3bmpy][Tf<sub>2</sub>N], [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N], [bmim][Tf<sub>2</sub>N], [hmim][Tf<sub>2</sub>N] y [bdmim][Tf<sub>2</sub>N] presentan elevados valores del coeficiente de reparto del tolueno y bajos valores de selectividad. Combinando cualquiera de estos líquidos iónicos con [bpy][BF<sub>4</sub>], [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] o

[emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>], que han mostrado alta selectividad pero bajo coeficiente de reparto del tolueno, podrían alcanzarse valores intermedios para ambas propiedades extractivas que superasen a las del sulfolano y pudiesen utilizarse como alternativa a este disolvente.

Por otra parte, mediante comparaciones entre las propiedades extractivas de estos 29 líquidos iónicos, se ha podido observar el efecto que origina la estructura del catión y el anión sobre la capacidad de extracción y la selectividad:

- La longitud de las cadenas alquílicas en el catión o en el anión afectan a la solubilidad del tolueno y heptano en el líquido iónico. Así, aumentando la longitud de la cadena se logran alcanzar mayores coeficientes de reparto del tolueno y del heptano pero menores selectividades.
- La introducción de un doble enlace en la cadena alquílica del catión imidazolio mejora la selectividad del líquido iónico aunque empeora ligeramente la capacidad de extracción del tolueno.
- Los cationes 1–alquil–2–metilpiridinio, isómeros *orto*, presentan menor afinidad hacia el tolueno y heptano con respecto a los isómeros *meta* y *para*. Esto se traduce en menores coeficientes de reparto para ambos compuestos pero mejores selectividades.
- El coeficiente de reparto del heptano y del tolueno parecen aumentar al incorporar un grupo metilo en el catión alquilpiridinio.
- El grupo metilo en posición 2 en los cationes 1–alquil–2,3–dimetilimidazolio mejora la selectividad del líquido iónico con respecto al catión 1–alquil–3–metilimidazolio si bien mantiene la capacidad de extracción del tolueno.
- El catión piridinio, al tener un carácter más aromático que el imidazolio, es capaz de disolver más cantidad de tolueno. Por tanto, los líquidos iónicos basados en el catión piridinio muestran coeficientes de reparto del tolueno más elevados que los que contienen el catión imidazolio.
- La incorporación de átomos de flúor en el anión sulfonato aumenta los coeficientes de reparto del tolueno y del heptano, pero empeora la selectividad.





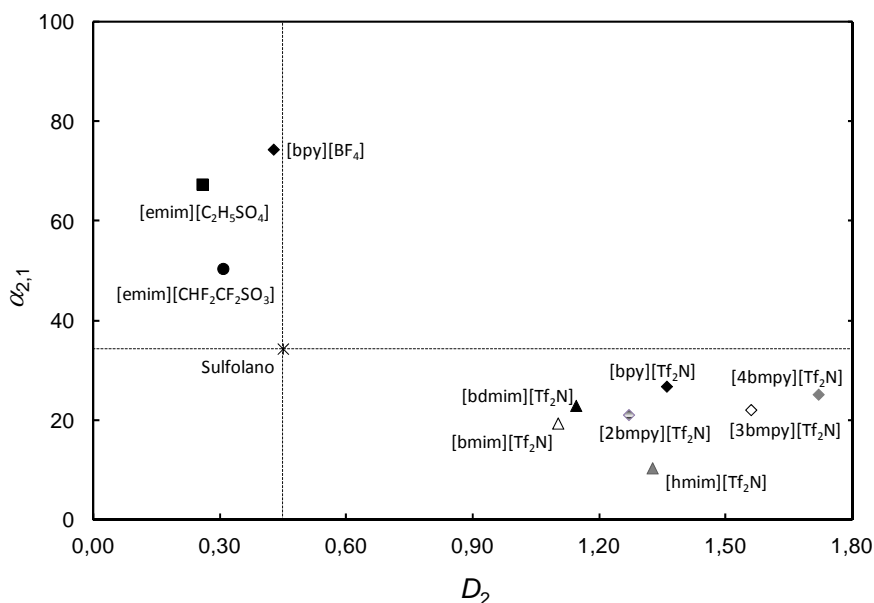
## Extracción de aromáticos con mezclas binarias de líquidos iónicos

### 5.1. Introducción

En el capítulo anterior se ha llevado a cabo un estudio de líquidos iónicos puros con el objetivo de seleccionar algunos de ellos para trabajar con mezclas binarias como disolventes en la extracción de aromáticos. Entre ellos, los líquidos iónicos [bpy][Tf<sub>2</sub>N], [2bmpy][Tf<sub>2</sub>N], [3bmpy][Tf<sub>2</sub>N], [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N], [bmim][Tf<sub>2</sub>N], [hmim][Tf<sub>2</sub>N] y [bdmim][Tf<sub>2</sub>N], que presentan elevados valores del coeficiente de reparto del tolueno y bajos valores de selectividad, podrían mezclarse

individualmente con alguno de los líquidos iónicos [bpy][BF<sub>4</sub>], [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] y [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] que poseen alta selectividad pero bajo coeficiente de reparto del tolueno. De esta manera, podrían alcanzarse valores intermedios de ambas propiedades extractivas que superasen a los del sulfolano.

En la figura 5.1 se ha representado la selectividad frente al coeficiente de reparto del tolueno de los sistemas formados por heptano, tolueno y líquidos iónicos puros apropiados para ser mezclados a 313,2 K y una concentración 10,5% molar de tolueno en el alimento tolueno/heptano. Las líneas punteadas representan los valores del sulfolano en estas mismas condiciones (ver tabla 1 del anexo I).



**Figura 5.1.** Selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) y coeficientes de reparto del tolueno ( $D_2$ ) de los sistemas {heptano (1) + tolueno (2) + (líquidos iónicos o sulfolano) (3)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9).

Como puede observarse, el [4bmmpy][Tf<sub>2</sub>N] presenta el coeficiente de reparto del tolueno más elevado entre todos los líquidos iónicos. Por tanto, este líquido iónico se ha elegido para ser mezclado con [bpy][BF<sub>4</sub>], [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] y [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>], que poseen selectividades elevadas.

Por otra parte, también se ha estudiado la mezcla [bpy][BF<sub>4</sub>] y [bpy][Tf<sub>2</sub>N], que tienen el mismo catión, diferente anión y propiedades extractivas distintas. Además,

la viscosidad relativamente más elevada de los líquidos iónicos basados en el anión  $[\text{BF}_4]$  puede ser compensada con la de los líquidos iónicos con aniones  $[\text{Tf}_2\text{N}]$ . El uso del  $[\text{bpy}][\text{Tf}_2\text{N}]$  puede mejorar también la estabilidad química de la mezcla de disolventes con respecto al  $[\text{bpy}][\text{BF}_4]$ , que es menos estable y más hidrófilo.

Por tanto, las cuatro mezclas binarias con las que se ha trabajado son:

- $\{[\text{bpy}][\text{BF}_4] + [\text{bpy}][\text{Tf}_2\text{N}]\}$ .
- $\{[\text{bpy}][\text{BF}_4] + [4\text{bmpy}][\text{Tf}_2\text{N}]\}$ .
- $\{[4\text{bmpy}][\text{Tf}_2\text{N}] + [\text{emim}][\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4]\}$ .
- $\{[4\text{bmpy}][\text{Tf}_2\text{N}] + [\text{emim}][\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]\}$ .

En primer lugar, se han obtenido los resultados del coeficiente de reparto del tolueno y la selectividad de cada mezcla binaria de líquidos iónicos a 313,2 K para una concentración de tolueno de 10,5% molar en la mezcla alimento tolueno/heptano. En función de los resultados obtenidos se ha seleccionado una composición determinada de cada mezcla binaria de líquidos iónicos para la cual el coeficiente de reparto del tolueno y la selectividad superasen los valores correspondientes al sulfolano. Con estas mezclas se ha realizado el estudio del ELL y se han discutido las propiedades extractivas en todo el intervalo de composiciones de la mezcla tolueno/heptano, tal y como se hizo con los líquidos iónicos puros.

## 5.2. Selección de la composición de las mezclas binarias de líquidos iónicos

En las tablas 17–20 del anexo I de esta Tesis se muestran los datos del ELL de los sistemas formados por heptano, tolueno y las mezclas binarias  $\{[\text{bpy}][\text{BF}_4] + [\text{bpy}][\text{Tf}_2\text{N}]\}$ ,  $\{[\text{bpy}][\text{BF}_4] + [4\text{bmpy}][\text{Tf}_2\text{N}]\}$ ,  $\{[4\text{bmpy}][\text{Tf}_2\text{N}] + [\text{emim}][\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4]\}$  y  $\{[4\text{bmpy}][\text{Tf}_2\text{N}] + [\text{emim}][\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]\}$  a 313,2 K y presión atmosférica para una concentración de tolueno de 10,5% molar en la mezcla alimento tolueno/heptano. En todos los caso el análisis de la composición de las fases se realizó por GC.

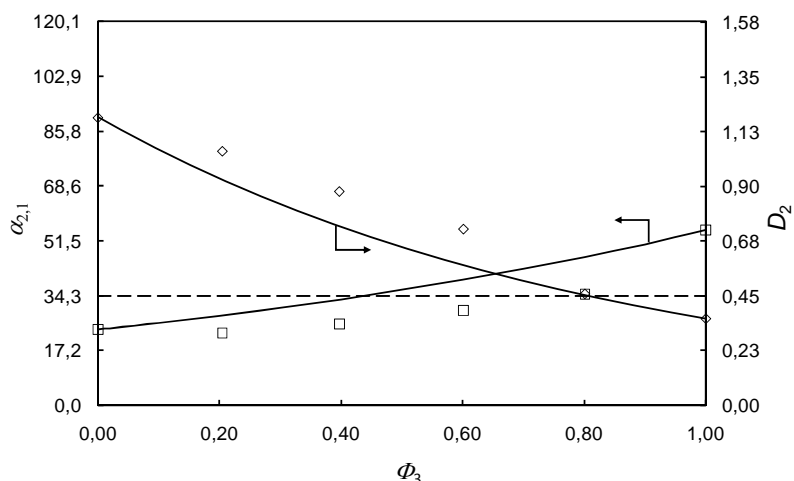
Los valores de  $D_1$ ,  $D_2$  y  $\alpha_{2,1}$  se calcularon a partir de los datos del ELL mediante las ecuaciones [3.1], [3.2] y [3.3]. Estos mismos resultados se muestran también en las tablas 17–20 junto con los resultados experimentales del ELL. Como puede observarse en los resultados del ELL, no se detectó presencia de estas mezclas

binarias de líquidos iónicos en la fase orgánica, comportamiento general en todos los sistemas estudiados a lo largo de la Tesis. Por otra parte, los líquidos iónicos que forman estas mezclas binarias han resultado ser miscibles en todas las proporciones, con lo que podrían ser consideradas como un pseudocomponente.

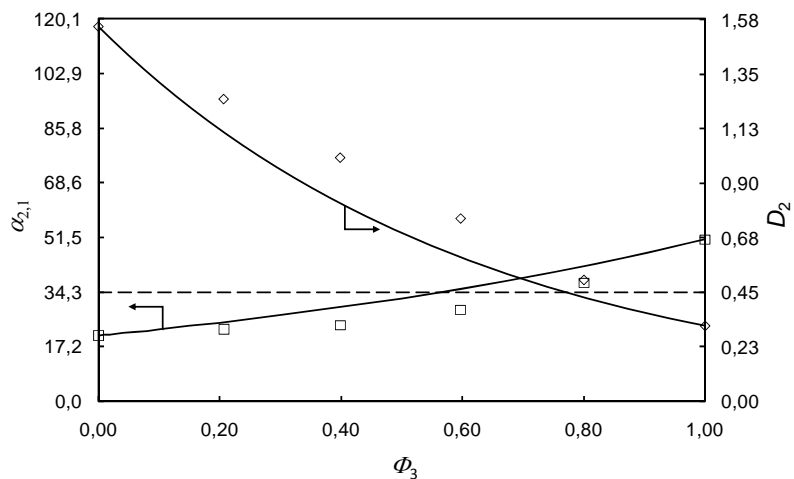
En los gráficos de las figuras 5.2–5.5 se han representado los valores de los coeficientes de reparto del tolueno y la selectividad para las mezclas binarias a diferentes composiciones de la misma ( $\Phi$ ). Los valores se han comparado con los correspondientes al sulfolano (ver tabla 1 del anexo I) en las mismas condiciones así como con los resultados predichos por un comportamiento ideal de las mezclas calculados a partir del modelo logarítmico–lineal de solubilidad (ecuación [3.4]).

Tal y como se aprecia en las figuras 5.2–5.5, los resultados de los coeficientes de reparto del tolueno y las selectividades de las cuatro mezclas binarias siguen la misma tendencia que la que predice el comportamiento ideal. Las pequeñas desviaciones observadas con respecto a los valores ideales se asumen como errores experimentales.

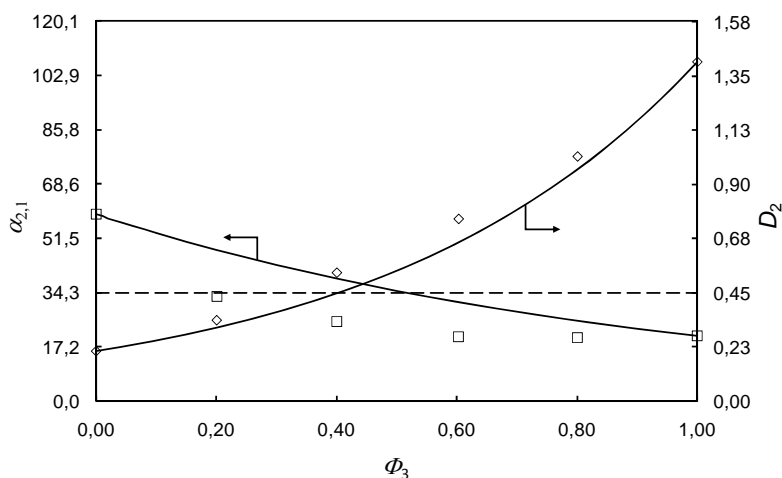
Por otro lado, en las cuatro mezclas binarias se comprueba que existe una composición de las mismas para la que los valores de  $D_2$  y  $\alpha_{2,1}$  superan a los correspondientes al sulfolano. En las mezclas binarias {[bpy][BF<sub>4</sub>] (3) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (4)} y {[bpy][BF<sub>4</sub>] (3) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (4)} esta situación se alcanza para  $\Phi_3$  en torno a 0,7 (figuras 5.2 y 5.3, respectivamente). Para la mezcla binaria {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (4)} se consiguen mejores propiedades que las del sulfolano para valores de  $\Phi_3$  alrededor de 0,5 (figura 5.4). Por último, si  $\Phi_3$  se fija en torno a 0,3 en la mezcla {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (4)}, la capacidad de extracción y la selectividad superan a las del sulfolano (figura 5.5). Estas cuatro mezclas binarias en las composiciones señaladas son las que se han seleccionado para el estudio del ELL en todo el intervalo de concentraciones del alimento tolueno/heptano.



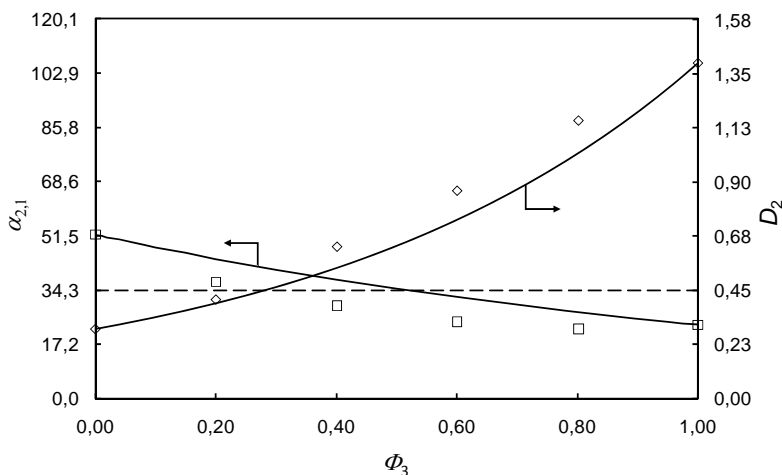
**Figura 5.2.** Selectividades ( $\square$ ) y coeficientes de reparto ( $\diamond$ ) del tolueno del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9) en función de la fracción molar de la mezcla binaria de líquidos iónicos ( $\Phi_3$ ). La línea discontinua muestra la selectividad y el coeficiente de reparto correspondiente al sulfolano en iguales condiciones. Las curvas continuas representan los valores de selectividad y coeficiente de reparto para las mezclas binarias de líquidos iónicos asumiendo un comportamiento ideal.



**Figura 5.3.** Selectividades ( $\square$ ) y coeficientes de reparto ( $\diamond$ ) del tolueno del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9) en función de la fracción molar de la mezcla binaria de líquidos iónicos ( $\Phi_3$ ). La línea discontinua muestra la selectividad y el coeficiente de reparto correspondiente al sulfolano en iguales condiciones. Las curvas continuas representan los valores de selectividad y coeficiente de reparto para las mezclas binarias de líquidos iónicos asumiendo un comportamiento ideal.



**Figura 5.4.** Selectividades ( $\square$ ) y coeficientes de reparto ( $\diamond$ ) del tolueno del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9) en función de la fracción molar de la mezcla binaria de líquidos iónicos ( $\Phi_3$ ). La línea discontinua muestra la selectividad y el coeficiente de reparto correspondiente al sulfolano en iguales condiciones. Las curvas continuas representan los valores de selectividad y coeficiente de reparto de las mezclas binarias de líquidos iónicos asumiendo un comportamiento ideal.



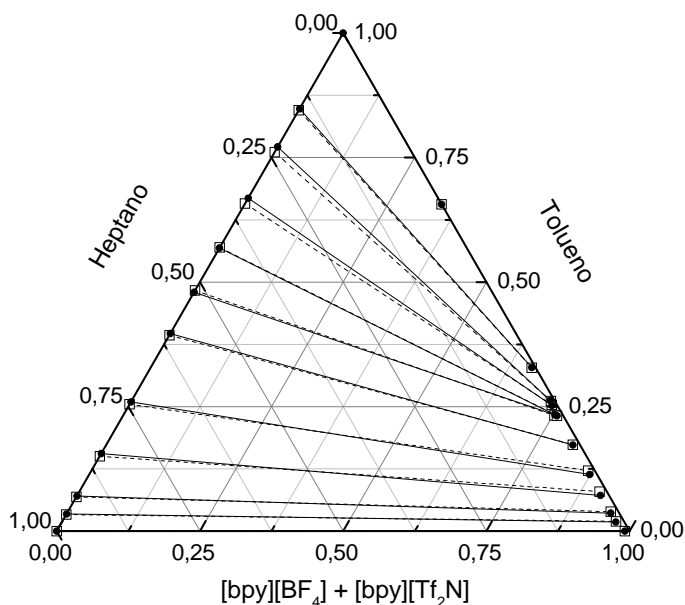
**Figura 5.5.** Selectividades ( $\square$ ) y coeficientes de reparto ( $\diamond$ ) del tolueno del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9) en función de la fracción molar de la mezcla binaria de líquidos iónicos ( $\Phi_3$ ). La línea discontinua muestra la selectividad y el coeficiente de reparto correspondiente al sulfolano en iguales condiciones. Las curvas continuas representan los valores de selectividad y coeficiente de reparto para las mezclas binarias de líquidos iónicos asumiendo un comportamiento ideal.

### 5.3. Resultados del ELL

En la tabla 21 del anexo I de esta Tesis se han recogido los resultados experimentales del ELL de las cuatro mezclas binarias seleccionadas en la sección anterior y se han representado en los diagramas triangulares de las figuras 5.6–5.9. En todos los casos el análisis de la composición de las fases se realizó por GC.

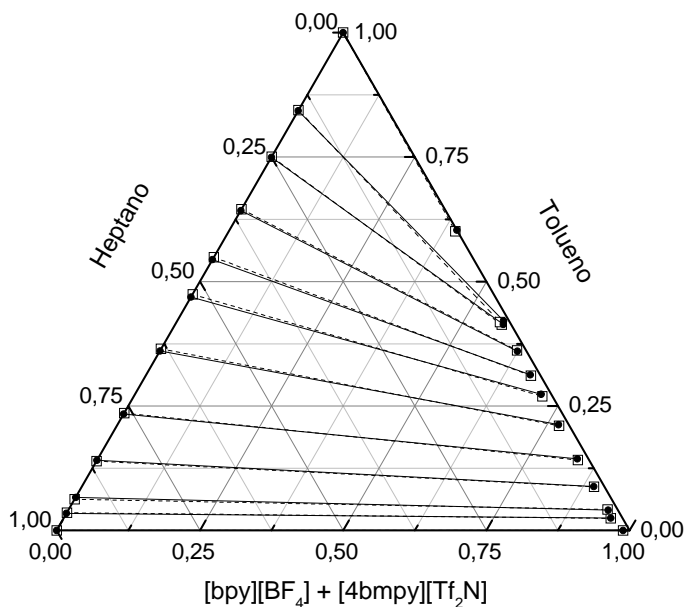
Como se observa en los resultados correspondientes a la fase orgánica, no se ha detectado presencia de líquidos iónicos en esta fase en ninguna de las concentraciones de tolueno/heptano de partida.

Por otro lado, tal y como puede observarse en los diagramas triangulares, las pendientes de las rectas de reparto de los cuatro sistemas pseudoternarios de extracción {heptano + tolueno + mezcla binaria de líquidos iónicos} presentan pendiente negativa de todo el intervalo de concentraciones de tolueno. Esto quiere decir que el tolueno se disuelve preferentemente en el heptano antes que en cualquiera de las mezclas binarias de líquidos iónicos aquí estudiadas.

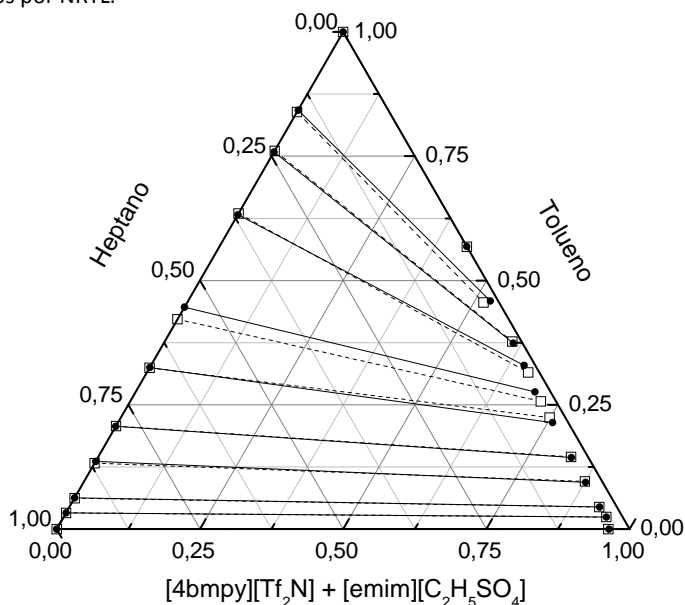


**Figura 5.6.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema pseudoternario {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (4)} para  $\Phi_3 = 0,7$  a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL.

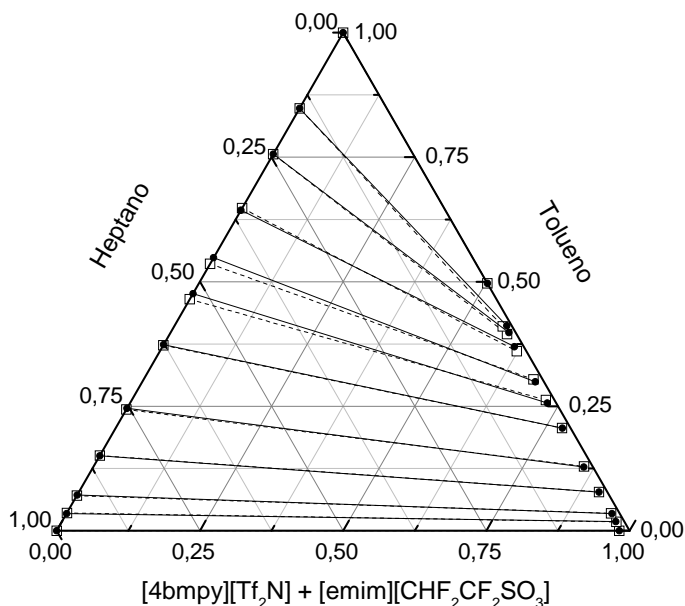




**Figura 5.7.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema pseudoternario {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (4)} para  $\phi_3 = 0,7$  a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL.



**Figura 5.8.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema pseudoternario {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (4)} para  $\phi_3 = 0,5$  a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL.



**Figura 5.9.** Resultados experimentales (●) y calculados (□) del ELL del sistema pseudoternario {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (4)} para  $\Phi_3 = 0,3$  a 313,2 K. La línea continua representa las rectas de reparto para los resultados experimentales y la línea discontinua para los calculados por NRTL.

#### 5.4. Consistencia de los resultados del ELL

Para establecer la fiabilidad de los resultados experimentales del ELL para los sistemas pseudoternarios se ha aplicado la correlación de Othmer–Tobias [93], que se define según la siguiente ecuación:

$$\ln \left( \frac{1 - w_{(3+4)}^{\text{II}}}{w_{(3+4)}^{\text{II}}} \right) = a + b \ln \left( \frac{1 - w_1^{\text{I}}}{w_1^{\text{I}}} \right) \quad [5.1]$$

donde  $w_{(3+4)}^{\text{II}}$  es la fracción másica de la mezcla de líquidos iónicos (3 + 4) en la fase iónica (II) considerada como un pseudocomponente,  $w_1^{\text{I}}$  es la fracción másica del heptano (1) en la fase orgánica (I) y  $a$  y  $b$  son los parámetros de ajuste de la correlación de Othmer–Tobias.

La linealidad del ajuste de los resultados experimentales del ELL a esta ecuación proporciona el grado de calidad de los mismos. En la tabla 5.1 se muestran los

parámetros de ajuste de la correlación de Othmer–Tobias, el coeficiente de correlación ( $R^2$ ) y la desviación estándar ( $\sigma$ ) de los cuatro sistemas {heptano + tolueno + mezcla binaria de líquidos iónicos}.

Los coeficientes de correlación próximos a la unidad ( $R^2 > 0,9550$ ) y los valores bajos de la desviación estándar ( $\sigma$ ), mostrados en la tabla 5.1 para los cuatro sistemas estudiados, indican el alto grado de calidad de los resultados experimentales.

**Tabla 5.1.** Parámetros de ajuste de la correlación de Othmer–Tobias ( $a$ ,  $b$ ), coeficiente de correlación ( $R^2$ ), y desviaciones estándar a partir de los datos experimentales del ELL a 313,2 K de las mezclas binarias de líquidos iónicos.

$a$	$b$	$R^2$	$\sigma$
{Heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF <sub>4</sub> ] (3) + [bpy][Tf <sub>2</sub> N] (4)} $\Phi_3 = 0,7$			
-2,4817	0,5372	0,9554	0,2877
{Heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF <sub>4</sub> ] (3) + [4bmpy][Tf <sub>2</sub> N] (4)} $\Phi_3 = 0,7$			
-2,0417	0,6090	0,9716	0,2287
{Heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf <sub>2</sub> N] (3) + [emim][C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>4</sub> ] (4)} $\Phi_3 = 0,5$			
-2,1228	0,5488	0,9723	0,1861
{Heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf <sub>2</sub> N] (3) + [emim][CHF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ] (4)} $\Phi_3 = 0,3$			
-2,3001	0,6669	0,9665	0,3213

## 5.5. Correlación de los resultados del ELL

El modelo NRTL [94] basado en coeficientes de actividad se ha utilizado también para correlacionar los resultados experimentales del ELL de los sistemas pseudoternarios aquí presentados, al igual que se realizó con los líquidos iónicos puros en el capítulo 4.

La tabla 5.2 muestra los parámetros de ajuste obtenidos del modelo NRTL a partir de los resultados experimentales del ELL de los ensayos de extracción correspondientes a las cuatro mezclas pseudoternarias.

En los diagramas triangulares de las figuras 5.6–5.9 se han representado los resultados del ELL calculados a partir de estos parámetros NRTL de cada uno de los sistemas pseudoternarios junto con los resultados experimentales del ELL. Como

puede observarse en todos ellos, los resultados experimentales y las líneas de reparto prácticamente se solapan en todos los casos con los resultados del modelo.

En la tabla 5.2 se muestra el error cuadrático medio ( $\sigma_x$ ) entre los resultados experimentales y los calculados, determinado a partir de la ecuación [4.5], de cada sistema. Los bajos valores del error cuadrático medio en comparación con los resultados del ELL y los datos experimentales y calculados prácticamente idénticos observados en los diagramas triangulares dan una idea de la bondad del modelo NRTL.

**Tabla 5.2.** Parámetros de ajuste binario del modelo NRTL obtenidos a partir de los datos experimentales del ELL de las mezclas binarias de líquidos iónicos a 313,2 K.

EFEE de las mezclas binarias de líquidos iónicos a 313,2 K.

Componente	Parámetros binarios de NRTL			$\sigma_x$
i – j	$(\Delta g_{ij}/R)/K$	$(\Delta g_{ji}/R)/K$	$\alpha_{ij}$	
{ Heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF <sub>4</sub> ] (3) + [bpy][Tf <sub>2</sub> N] (4) }, $\Phi_3 = 0,7$				
1 – 2	985,99	3807,1	0,1931	0,0035
1 – (3+4)	-1475,8	2171,5	0,2228	
2 – (3+4)	2665,2	-1509,4	0,0117	
{ Heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF <sub>4</sub> ] (3) + [4bmpy][Tf <sub>2</sub> N] (4) }, $\Phi_3 = 0,7$				
1 – 2	721,42	316,44	0,5086	0,0023
1 – (3+4)	-283,87	886,98	0,4992	
2 – (3+4)	1139,9	-156,16	0,1454	
{ Heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf <sub>2</sub> N] (3) + [emim][C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>4</sub> ] (4) }, $\Phi_3 = 0,5$				
1 – 2	1075,3	2221,4	0,2806	0,0224
1 – (3+4)	-496,05	444,84	0,3666	
2 – (3+4)	1977,4	-1002,2	0,0127	
{ Heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf <sub>2</sub> N] (3) + [emim][CHF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ] (4) }, $\Phi_3 = 0,3$				
1 – 2	231,65	448,46	0,2229	0,0037
1 – (3+4)	-555,90	910,02	0,4777	
2 – (3+4)	2037,9	-920,80	0,0607	

## 5.6. Discusión de las propiedades extractivas

En la tabla 21 del anexo I de esta Tesis se recogen los resultados de  $D_1$ ,  $D_2$  y  $\alpha_{2,1}$  calculados a partir de las ecuaciones [3.1] a [3.3]. Los valores de  $D_2$  son inferiores a la unidad en los cuatro sistemas de mezclas binarias al no presentar solutropía.

Para evaluar la viabilidad de estas mezclas en el proceso de extracción, en los gráficos de las figuras 5.10–5.21 se han representado los valores de  $D_1$ ,  $D_2$ , y  $\alpha_{2,1}$  correspondientes a las diferentes mezclas binarias frente a  $x_2^I$ . Los resultados se han comparado con los correspondientes a los obtenidos con los líquidos iónicos puros que forman cada mezcla y con el sulfolano [38]. Asimismo, dado que el líquido iónico [4bmpy][BF<sub>4</sub>] es uno de los más estudiados como alternativa al sulfolano [32, 37, 38], sus valores de  $D_1$ ,  $D_2$ , y  $\alpha_{2,1}$  se incluirán en los gráficos para ser tratado como líquido iónico de referencia [38].

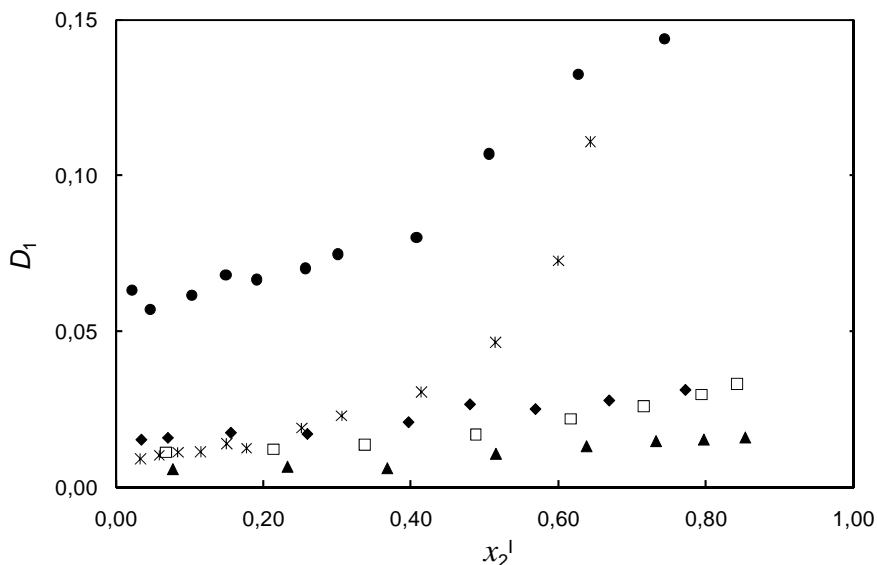
Los valores de  $D_1$ ,  $D_2$  y  $\alpha_{2,1}$  de las cuatro mezclas binarias se encuentran entre los correspondientes a los líquidos iónicos puros que conforman las mezclas. Este hecho está en consonancia con la idea de que mezclando dos líquidos iónicos se alcanzan valores de las propiedades extractivas intermedios a los que muestran estos compuestos de manera individual.

Los valores de  $D_1$  de las cuatro mezclas binarias son superiores a los del sulfolano a concentraciones bajas de tolueno, pasando a ser menores que los correspondientes a este disolvente orgánico a medida que crece la proporción de tolueno en la mezcla alimento (figuras 5.10, 5.13, 5.16 y 5.19).

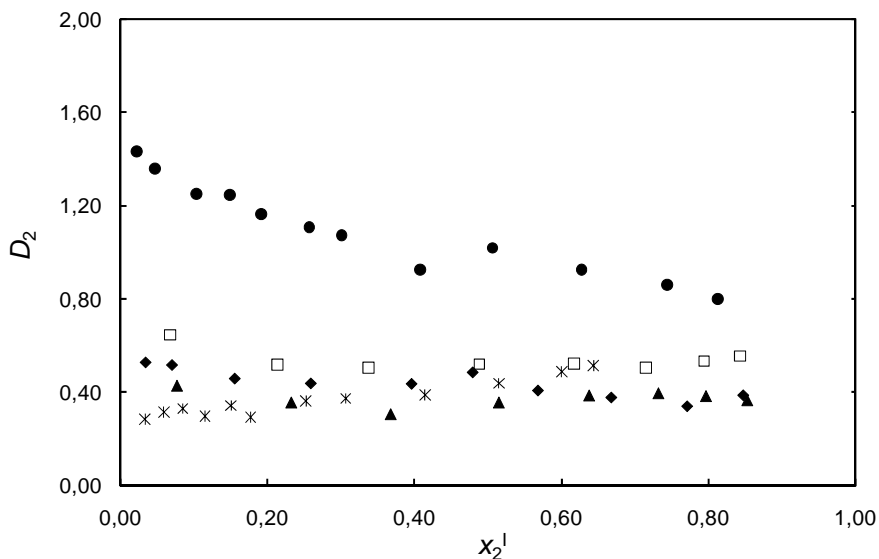
Por otra parte, los valores de  $D_2$  de las mezclas {[bpy][BF<sub>4</sub>] + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N]} (figura 5.14), {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>]} (figura 5.17) y {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]} (figura 5.20) son mayores que los correspondientes al sulfolano en todo el intervalo de  $x_2^I$ . Sin embargo, para la mezcla {[bpy][BF<sub>4</sub>] + [bpy][Tf<sub>2</sub>N]} (figura 5.11),  $D_2$  es solamente superior al del sulfolano para  $x_2^I < 0,6$ . Cuando se alcanzan valores de concentraciones de tolueno  $x_2^I > 0,6$  la mezcla binaria {[bpy][BF<sub>4</sub>] + [bpy][Tf<sub>2</sub>N]} da lugar a valores coincidentes con los del sulfolano. A pesar de estas diferencias, los resultados de  $D_2$  de las cuatro mezclas son muy similares entre ellas y también parecidos a los resultados correspondientes al líquido iónico [4bmpy][BF<sub>4</sub>].

En cuanto a  $\alpha_{2,1}$ , las mezclas {[bpy][BF<sub>4</sub>] + [bpy][Tf<sub>2</sub>N]} (figura 5.12), {[bpy][BF<sub>4</sub>] + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N]} (figura 5.15) y {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]} (figura 5.21) presentan valores superiores a los del sulfolano para todo  $x_2^I$ . Sin embargo, ninguna de estas tres mezclas muestra valores de  $\alpha_{2,1}$  superiores a las de [4bmpy][BF<sub>4</sub>], que son claramente mejores. Por otro lado, la mezcla {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>]} (figura 5.18) es más selectiva que el sulfolano sólo para  $x_2^I > 0,4$ .

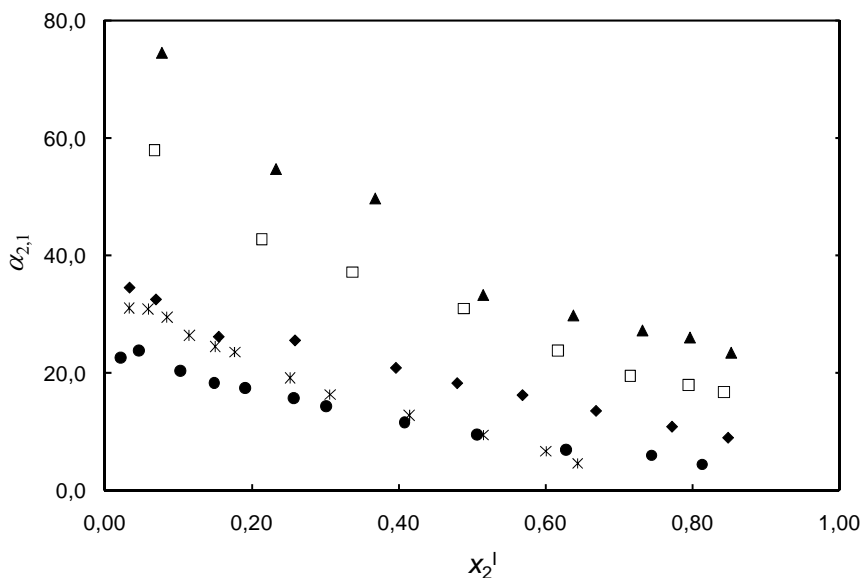
Mezcla { [bpy][BF<sub>4</sub>] (3) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (4) },  $\Phi_3 = 0,7$ .



**Figura 5.10.** Coeficientes de reparto del heptano ( $D_1$ ) a 313,2 K de los sistemas: ◆, {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (4)},  $\Phi_3 = 0,7$ ; ▲, {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3)}; ●, {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; □, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38]; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].

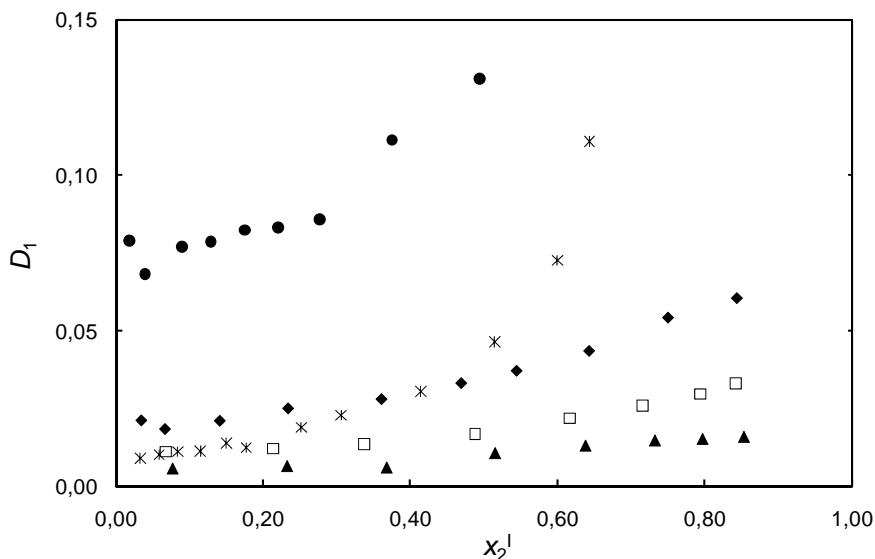


**Figura 5.11.** Coeficientes de reparto del tolueno ( $D_2$ ) a 313,2 K de los sistemas: ◆, {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (4)},  $\Phi_3 = 0,7$ ; ▲, {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3)}; ●, {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; □, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38]; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].

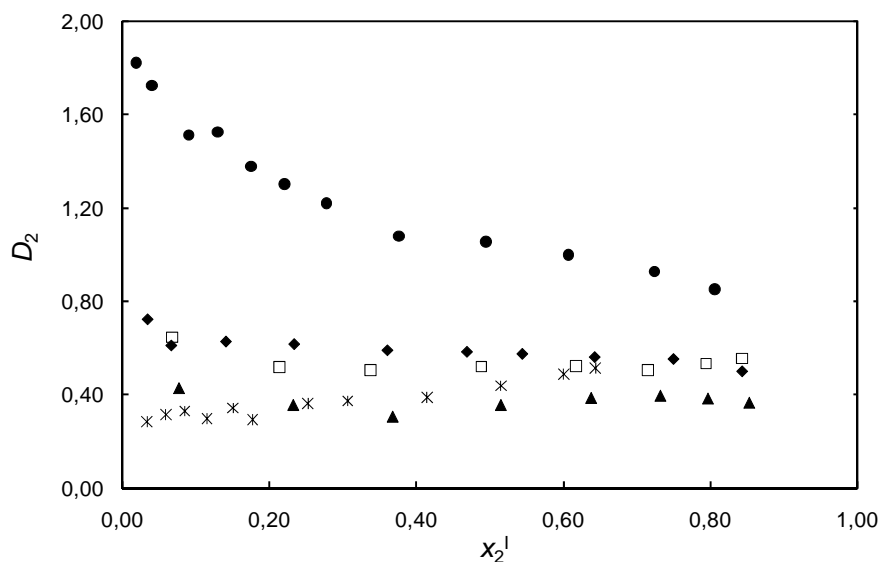


**Figura 5.12.** Selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\blacklozenge$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (4)},  $\Phi_3 = 0,7$ ;  $\blacktriangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3)};  $\bullet$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\square$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38];  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].

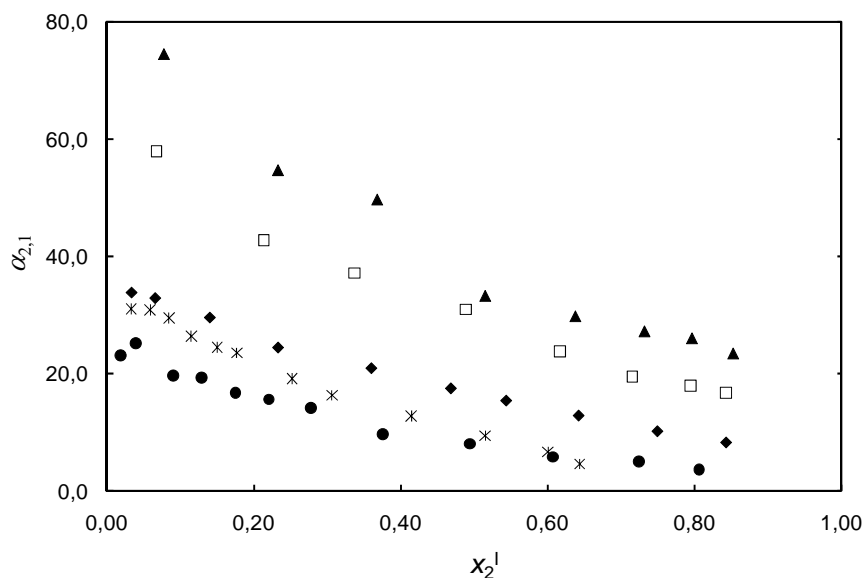
Mezcla { [bpy][BF<sub>4</sub>] (3) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (4) },  $\Phi_3 = 0,7$ .



**Figura 5.13.** Coeficientes de reparto del heptano ( $D_1$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\blacklozenge$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (4)},  $\Phi_3 = 0,7$ ;  $\blacktriangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3)};  $\bullet$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\square$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38];  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].



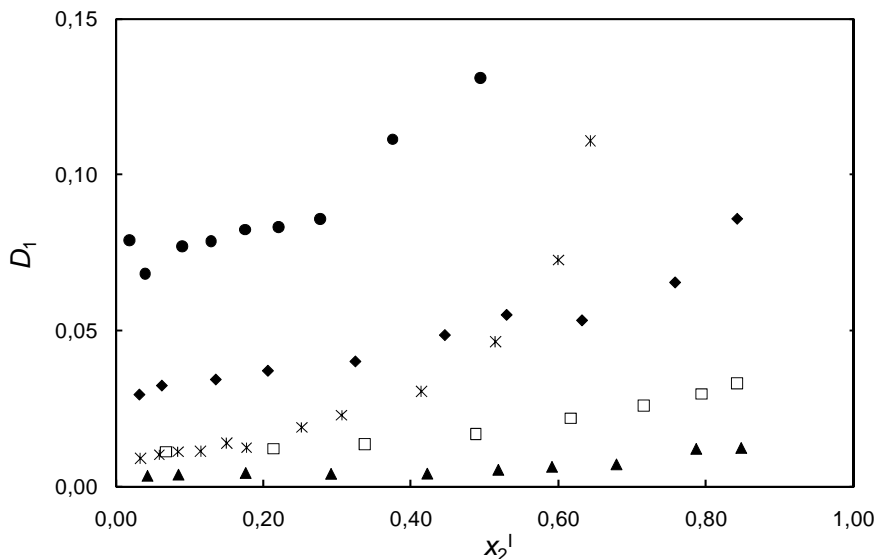
**Figura 5.14.** Coeficientes de reparto de tolueno ( $D_2$ ) a 313,2 K de los sistemas: ◆, {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (4)},  $\Phi_3 = 0,7$ ; ▲, {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3)}; ●, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; □, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38]; ×, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].



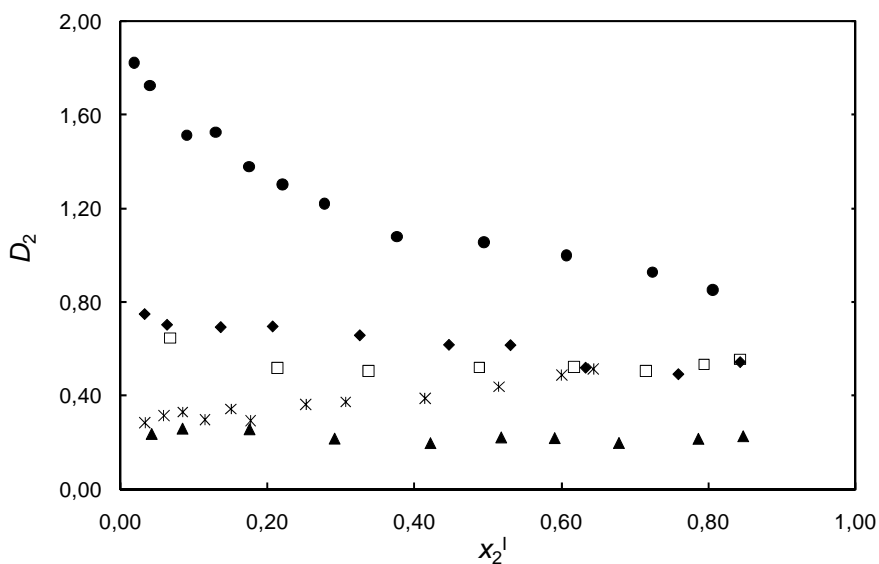
**Figura 5.15.** Selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K de los sistemas: ◆, {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (4)},  $\Phi_3 = 0,7$ ; ▲, {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3)}; ●, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; □, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38]; ×, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].



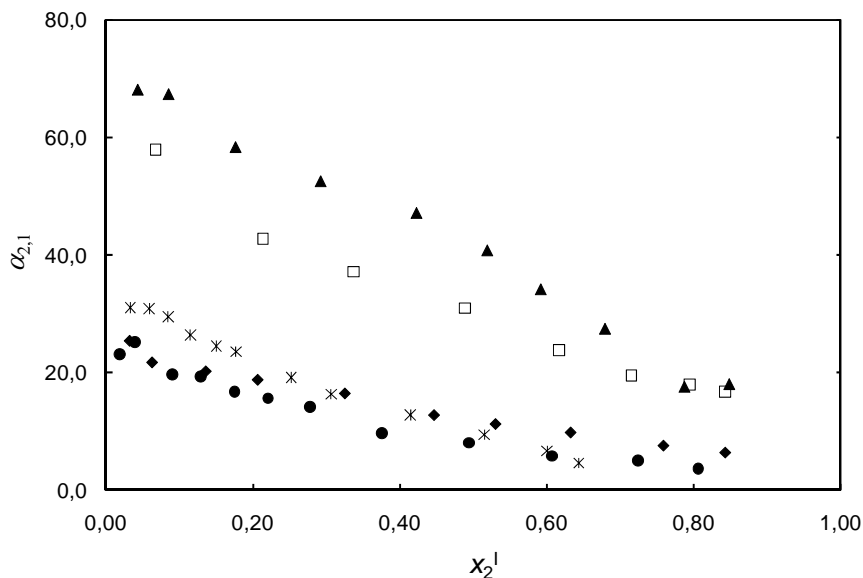
Mezcla { [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (4) },  $\Phi_3 = 0,5$ .



**Figura 5.16.** Coeficientes de reparto del heptano ( $D_1$ ) a 313,2 K de los sistemas: ◆, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (4)},  $\Phi_3 = 0,5$ ; ●, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; ▲, {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (3)}; □, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38]; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].

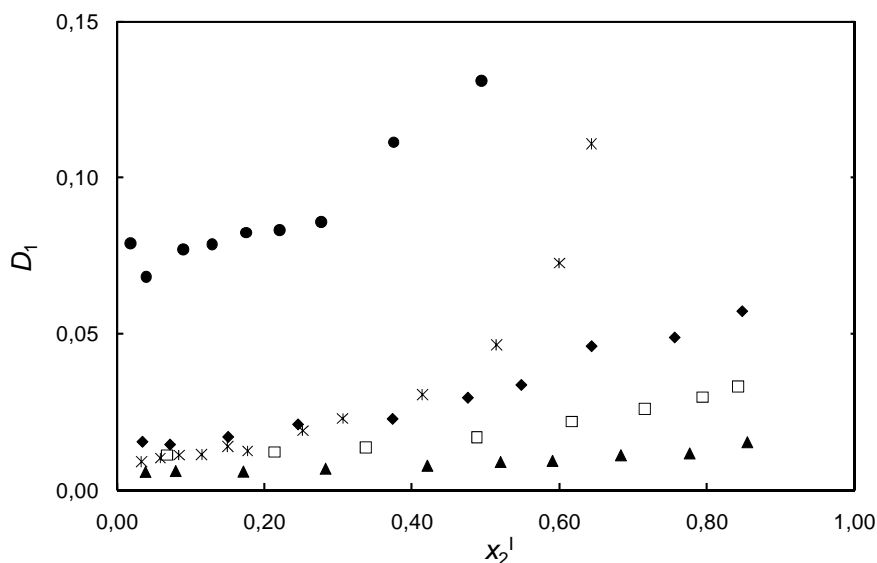


**Figura 5.17.** Coeficientes de reparto del tolueno ( $D_2$ ) a 313,2 K de los sistemas: ◆, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (4)},  $\Phi_3 = 0,5$ ; ●, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; ▲, {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (3)}; □, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38]; \*, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].

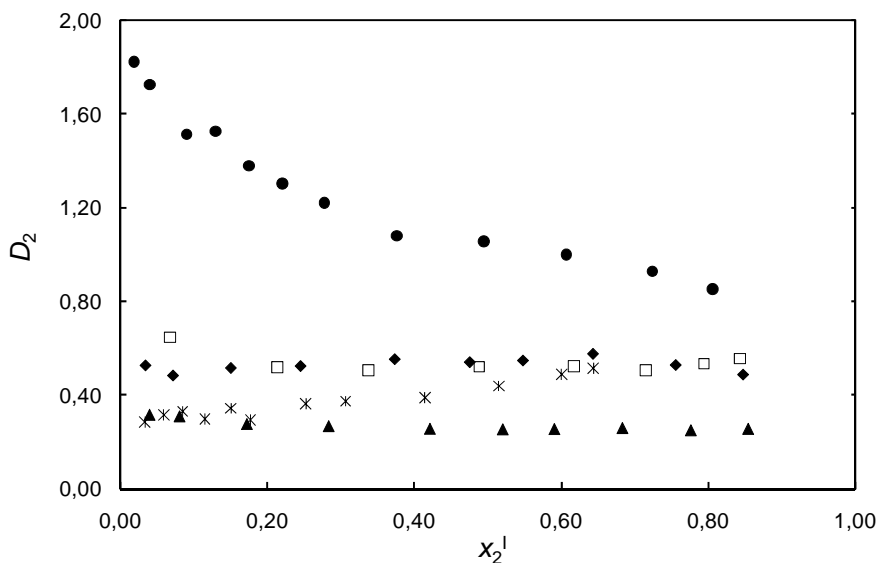


**Figura 5.18.** Selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\blacklozenge$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (4)},  $\phi_3 = 0,5$ ;  $\bullet$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\blacktriangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (3)};  $\square$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38];  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].

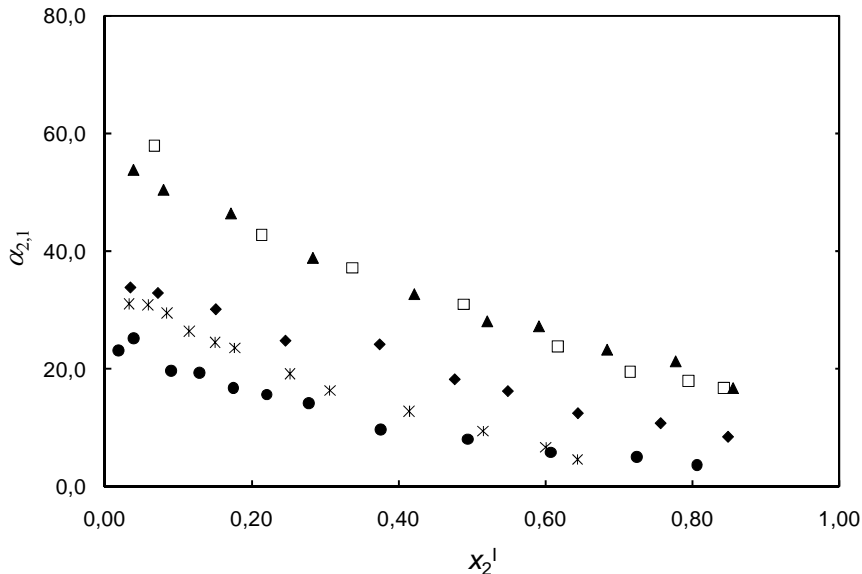
Mezcla { [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (4) },  $\phi_3 = 0,3$ .



**Figura 5.19.** Coeficientes de reparto del heptano ( $D_1$ ) a 313,2 K de los sistemas:  $\blacklozenge$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (4)},  $\phi_3 = 0,3$ ;  $\bullet$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)};  $\blacktriangle$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (3)};  $\square$ , {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38];  $*$ , {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].



**Figura 5.20.** Coeficientes de reparto de tolueno ( $D_2$ ) a 313,2 K de los sistemas: ◆, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (4)},  $\phi_3 = 0,3$ ; ●, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; ▲, {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (3)}; □, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38]; ×, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].



**Figura 5.21.** Selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K de los sistemas: ◆, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (4)},  $\phi_3 = 0,3$ ; ●, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3)}; ▲, {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (3)}; □, {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3)} [38]; ×, {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} [38].

## 5.7. Conclusiones

El objetivo de este capítulo ha sido la realización de ensayos de extracción líquido-líquido de tolueno de sus mezclas con heptano empleando cuatro mezclas binarias de líquidos iónicos a una temperatura de 313,2 K y presión atmosférica. Los líquidos iónicos que forman las mezclas se seleccionaron en función del coeficiente de reparto del tolueno y de la selectividad que mostraban de manera individual (capítulo 4), esperando que sus mezclas mejorasen los valores de estas propiedades extractivas con respecto a los del sulfolano. Las mezclas binarias fueron {[bpy][BF<sub>4</sub>] + [bpy][Tf<sub>2</sub>N]}, {[bpy][BF<sub>4</sub>] + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N]}, {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>]} y {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]}, en las que los líquidos iónicos [bpy][Tf<sub>2</sub>N] y [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] poseen elevada capacidad de extracción y baja selectividad, y viceversa para los líquidos iónicos [bpy][BF<sub>4</sub>], [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] y [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>].

En primer lugar, para una composición de tolueno y heptano fija (10,5% molar de tolueno) se calcularon los valores del coeficiente de reparto del tolueno y la selectividad de las cuatro mezclas, encontrando que todas ellas siguen el comportamiento ideal predicho por el modelo logarítmico-lineal de solubilidad y que los valores de estos dos parámetros resultan ser intermedios a los correspondientes a los líquidos iónicos puros. Además, en determinadas composiciones de la mezcla disolvente se alcanzaron valores de los coeficientes de reparto del tolueno y de las selectividades superiores a los del sulfolano. A continuación se enumeran dichas composiciones para cada mezcla binaria:

- {[bpy][BF<sub>4</sub>] + [bpy][Tf<sub>2</sub>N]} para una fracción molar próxima a 0,7 para [bpy][BF<sub>4</sub>].
- {[bpy][BF<sub>4</sub>] + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N]} para una fracción molar en torno a 0,7 para [bpy][BF<sub>4</sub>].
- {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>]} para una fracción molar alrededor de 0,5 para [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N].
- {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]} para una fracción molar en torno a 0,3 para [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N].

Estas cuatro mezclas binarias de composición fija se seleccionaron para estudiar el ELL y las propiedades extractivas en todo el intervalo de concentración de

tolueno/heptano para establecer su viabilidad como disolvente en la extracción líquido-líquido de tolueno de sus mezclas con heptano.

Los pares de líquidos iónicos que forman estas mezclas binarias han resultado ser totalmente miscibles, con lo que cada una de ellas puede ser considerada como un pseudocomponente. Además, las cuatro mezclas de líquidos iónicos son inmiscibles en la fase orgánica en todo el intervalo de composiciones de tolueno. El tolueno se disuelve preferentemente en el heptano antes que en cualquiera de las mezclas binarias de líquidos iónicos ensayadas, es decir, no existe solutropía en ninguno de los cuatro sistemas.

La alta calidad de los resultados experimentales del ELL se ha determinado mediante su ajuste a la correlación Othmer-Tobias. Los resultados experimentales del ELL se han ajustado al modelo termodinámico NRTL de forma satisfactoria.

Los valores de los coeficientes de reparto y las selectividades de las mezclas seleccionadas se han comparado con los correspondientes al sulfolano y al líquido iónico [4bmpy][BF<sub>4</sub>], muy estudiado en los procesos de extracción de aromáticos. A continuación se resumen los resultados obtenidos:

- Las mezclas binarias {[bpy][BF<sub>4</sub>] + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N]}, {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>]} y {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]} han mostrado valores del coeficiente de reparto del tolueno superiores a los del sulfolano en todo el intervalo de concentraciones.
- La mezcla binaria {[bpy][BF<sub>4</sub>] + [bpy][Tf<sub>2</sub>N]} ha mostrado valores del coeficiente de reparto del tolueno superiores a los del sulfolano sólo en concentraciones de tolueno inferiores a 0,6.
- Las selectividades de las mezclas {[bpy][BF<sub>4</sub>] + [bpy][Tf<sub>2</sub>N]}, {[bpy][BF<sub>4</sub>] + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N]} y {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]} para las composiciones establecidas son superiores a las del sulfolano en todo el intervalo de concentraciones de tolueno. Mientras, las selectividades de la mezcla {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>]} sólo superan a las del sulfolano a concentraciones superiores a 0,4.
- Las cuatro mezclas binarias presentan valores del coeficiente de reparto del tolueno similares al líquido iónico [4bmpy][BF<sub>4</sub>].

- La selectividad del [4bmpy][BF<sub>4</sub>] es claramente superior a las que muestran las cuatro mezclas binarias estudiadas.

Según estos resultados, la mezcla {[bpy][BF<sub>4</sub>] (3) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (4)} para  $\Phi_3 \approx 0,7$  y la mezcla {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (4)} para  $\Phi_3 \approx 0,5$  serían las mejores alternativas. Sin embargo, las pequeñas diferencias que se aprecian en los valores de las propiedades extractivas respecto a los del sulfolano de las cuatro mezclas binarias las haría válidas a todas ellas.

En el proceso de extracción líquido-líquido de aromáticos de hidrocarburos alifáticos no sólo selectividad y capacidad de extracción son requisitos a tener en cuenta en la selección de un disolvente. Propiedades físicas como densidad y viscosidad deben también considerarse puesto que inciden en el diseño del proceso industrial. Así, aunque los valores de selectividad del líquido iónico puro [4bmpy][BF<sub>4</sub>] sean muy superiores a los que muestran las cuatro mezclas binarias, las propiedades físicas pueden no ser adecuadas o, aún siéndolo, pueden ser peores que las de las cuatro mezclas binarias, compensando así la menor selectividad. Del mismo modo, aunque las cuatro mezclas binarias podrían sustituir al sulfolano en el proceso de extracción líquido-líquido de aromáticos de hidrocarburos alifáticos por las mejores propiedades extractivas que muestran, sus propiedades físicas podrían resultar inapropiadas para este fin.



## **Propiedades físicas de mezclas binarias de líquidos iónicos**

### **6.1. Introducción**

En este capítulo se ha completado el estudio de las propiedades extractivas de las cuatro mezclas binarias de líquidos iónicos presentado en el capítulo anterior con la determinación de sus propiedades físicas (densidad y viscosidad).

Hasta la fecha, únicamente se han publicado cuatro trabajos sobre propiedades físicas de mezclas binarias de líquidos iónicos. Canongia-Lopes y col. estudiaron las



desviaciones de la idealidad de la densidad de seis mezclas binarias formadas por líquidos iónicos de la familia  $[xmim][Tf_2N]$  con cadenas alquílicas de entre dos y diez átomos de carbono [99]. Asimismo, analizaron la densidad de tres mezclas binarias de líquidos iónicos formadas por el catión  $[bmim]$  y los aniones  $[Tf_2N]$ ,  $[BF_4]$  y  $[PF_6]$ . Estos autores concluyeron que la densidad de las mezclas binarias de líquidos iónicos con un catión común presenta un comportamiento prácticamente ideal. La no idealidad se da al incrementarse la diferencia de tamaños entre los cationes que conforman la mezcla.

Navia y col., que determinaron las densidades de mezclas binarias de líquidos iónicos con un ión en común, defienden el comportamiento casi ideal de la densidad de estas mezclas mediante los pequeños volúmenes de exceso generados [100]. Estos mismos autores estudiaron las viscosidades de las mismas mezclas binarias de líquidos iónicos, concluyendo que la viscosidad de una mezcla formada por dos líquidos iónicos presenta un comportamiento cercano a la idealidad [101]. Las mezclas estudiadas fueron las siguientes:  $\{[emim][BF_4]^* + [bmim][BF_4]\}$ ,  $\{[bmim][BF_4] + [hmim][BF_4]**\}$ ,  $\{[bmim][BF_4] + [bmim][PF_6]\}$  y  $\{[bmim][BF_4] + [bmim][CH_3SO_4]***\}$ .

El objetivo de este capítulo ha sido determinar la densidad y viscosidad de las mezclas binarias  $\{[bpy][BF_4] + [bpy][Tf_2N]\}$ ,  $\{[bpy][BF_4] + [4bmpy][Tf_2N]\}$ ,  $\{[4bmpy][Tf_2N] + [emim][C_2H_5SO_4]\}$  y  $\{[4bmpy][Tf_2N] + [emim][CHF_2CF_2SO_3]\}$  en función de sus composiciones y temperaturas con el fin de estudiar la posible idealidad de estas dos propiedades al variar la composición y de establecer modelos predictivos de los valores de estas características a partir de las de los líquidos iónicos puros. Además, los resultados obtenidos para las propiedades de las cuatro mezclas a 313,2 K se han comparado con la densidad y viscosidad del sulfolano [102] y del líquido iónico  $[4bmpy][BF_4]$ . Se trata de evaluar la viabilidad del empleo de estas mezclas binarias en el proceso de extracción de aromáticos de sus mezclas con alifáticos desde el punto de vista de estas dos propiedades físicas. En la tabla 6.1 se muestran los valores de densidad y viscosidad del sulfolano y del líquido iónico  $[4bmpy][BF_4]$  a 313,2 K.

\*  $[emim][BF_4]$ : 1-etil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato.

\*\*  $[hmim][BF_4]$ : 1-hexil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato.

\*\*\*  $[bmim][CH_3SO_4]$ : 1-butil-3-metilimidazolio metilsulfato.

**Tabla 6.1.** Densidad ( $\rho$ ) y viscosidad ( $\eta$ ) del sulfolano y el líquido iónico [4bmpy][BF<sub>4</sub>] a 313,2 K.

Compuesto	$\rho$ , g·cm <sup>-3</sup>	$\eta$ , mPa·s
Sulfolano	1,2540 <sup>a</sup>	7,85 <sup>a</sup>
[4bmpy][BF <sub>4</sub> ]	1,17199 <sup>b</sup>	86,12 <sup>b</sup>

a) Kelayeh y col. [102]. b) Resultados experimentales.

## 6.2. Densidad

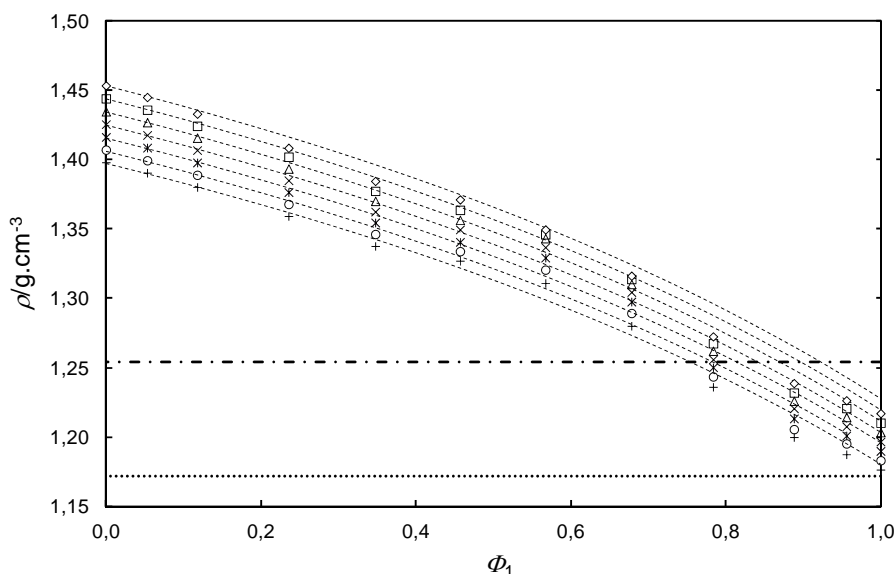
### 6.2.1. Densidades experimentales y predicción mediante el método de Ye–Gardas

En la tabla 1 del anexo II se han recogido las densidades de la mezcla {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} en función de la temperatura y la fracción molar de [bpy][BF<sub>4</sub>] en la mezcla ( $\Phi_1$ ). En la figura 6.1 se han representado estos mismos valores junto con las densidades del sulfolano y del líquido iónico [4bmpy][BF<sub>4</sub>] a 313,2 K.

La densidad del líquido iónico [4bmpy][BF<sub>4</sub>] es inferior a la del sulfolano a 313,2 K y a la de la mezcla de líquidos iónicos para cualquier composición y temperatura. Por otro lado, la mezcla binaria {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} para  $\Phi_1 < 0,8$  y 313,2 K presenta valores de densidad superiores a los del sulfolano. La mayor diferencia de densidad entre el extracto y el refinado (que tratándose de una mezcla tolueno/heptano se encuentra en torno a 0,7 g·cm<sup>-3</sup>) favorece la separación entre las fases. Por tanto, el líquido iónico [4bmpy][BF<sub>4</sub>] presenta los peores resultados de densidad mientras que trabajar con la mezcla de líquidos iónicos {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} para  $\Phi_1 < 0,8$  supondría una mejora de esta propiedad física con respecto a la del sulfolano desde el punto de vista del proceso de extracción de aromáticos.

La densidad de un líquido iónico puro depende de la estructura del anión que lo conforma; así, un líquido iónico será tanto más denso cuanto más elevado sea el peso molecular de su anión [103–105]. Por este motivo, la densidad del [bpy][Tf<sub>2</sub>N] es sustancialmente superior a la del [bpy][BF<sub>4</sub>] en todo el intervalo de temperaturas al tener mayor peso molecular el anión [Tf<sub>2</sub>N] (280,15 g·mol<sup>-1</sup>) que el anión [BF<sub>4</sub>] (86,80 g·mol<sup>-1</sup>).

Como se observa en la figura 6.1, los valores de densidad de la mezcla {[bpy][BF<sub>4</sub>] + [bpy][Tf<sub>2</sub>N]} no siguen una tendencia lineal con la composición y, por tanto, la densidad no puede ser estimada mediante el ajuste a una recta.



**Figura 6.1.** Densidad ( $\rho$ ) de la mezcla {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} en función de la fracción molar de [bpy][BF<sub>4</sub>] ( $\Phi_1$ ) y la temperatura:  $\diamond$ , 293,15 K;  $\square$ , 303,15 K;  $\triangle$ , 313,15 K;  $\times$ , 323,15 K;  $*$ , 333,15 K;  $\circ$ , 343,15 K;  $+$ , 353,15 K. Las líneas discontinuas representan las densidades calculadas mediante el método de Ye–Gardas. La línea punteada horizontal muestra la densidad de [4bmpy][BF<sub>4</sub>] a 313,2 K. La línea punto–trazo horizontal representa la densidad del sulfolano a 313,2 K.

Ye y Shreeve publicaron un método de contribución de grupos para la estimación de la densidad de líquidos iónicos puros a 298,15 K y presión atmosférica a partir de los volúmenes moleculares de los iones que los componen [106]. El volumen molecular de un líquido iónico puro puede considerarse como la suma de los volúmenes moleculares de sus iones. Gardas y Coutinho extendieron el método anterior permitiendo realizar estimaciones con elevada exactitud de la densidad de líquidos iónicos puros en determinados intervalos de temperatura (273,15–393,15) K y de presión (0,10–100) MPa [107]. Sin embargo, hasta la fecha no se ha publicado ningún trabajo en el que se realicen estimaciones con métodos predictivos de la densidad de mezclas binarias de líquidos iónicos puros.

En este capítulo se ha aplicado el método propuesto por Ye y Shreeve para calcular la densidad de las cuatro mezclas de líquidos iónicos estudiadas. Este

método está basado en la predicción de la densidad de un líquido iónico como el cociente entre su peso molecular y el volumen ocupado por los iones que lo conforman. La influencia de la temperatura y la presión en la densidad fue introducida por Gardas y Coutinho mediante el ajuste de ochocientos valores de densidad de líquidos iónicos puros a diferentes temperaturas y presiones.

Para aplicar este método a mezclas binarias se debe estimar un peso molecular medio de la mezcla a partir de los pesos moleculares de los líquidos iónicos puros y de sus fracciones molares en la mezcla. Por su parte, el volumen ocupado por los iones en una mezcla binaria se calcula como el sumatorio del producto de los volúmenes moleculares de cada líquido iónico por su fracción molar. De esta forma, la estimación de la densidad de una mezcla binaria de líquidos iónicos según el método de Ye–Gardas modificado se calculó empleando la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{\sum W_i \Phi_i}{N(\sum V_{0,i} \Phi_i)(c + dT + eP)} \quad [6.1]$$

donde  $\rho$  es la densidad de la mezcla binaria en  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $W_i$  representa el peso molecular de los líquidos iónicos puros en  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Phi_i$  es la fracción molar de líquido iónico en la mezcla,  $N$  es el Número de Avogadro,  $V_{0,i}$  indica el volumen molecular de cada líquido iónico a la temperatura y presión de referencia (298,15 K y presión atmosférica) en  $\text{m}^3\cdot\text{molecula}^{-1}$ ,  $T$  es la temperatura en K, y  $P$  indica la presión en MPa. Las constantes  $c$ ,  $d$  y  $e$  obtenidas por Gardas y Coutinho mediante el ajuste de datos de diferentes líquidos iónicos puros fueron  $8,005 \times 10^{-1}$ ,  $6,652 \times 10^{-4}$  K, y  $-5,919 \times 10^{-4}$  MPa, respectivamente [107].

Para aplicar la ecuación [6.1] a una mezcla binaria de líquidos iónicos únicamente se requiere conocer los volúmenes moleculares de los iones presentes en la mezcla a la temperatura y presión de referencia. En la tabla 6.2 se muestran los volúmenes de los tres cationes y los cuatro aniones de los líquidos iónicos estudiados en este capítulo. Cabe destacar que los volúmenes moleculares de los aniones  $[\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]$  y  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4]$  no se encuentran disponibles en bibliografía y se estimaron como la diferencia entre los volúmenes moleculares experimentales de los líquidos iónicos  $[\text{emim}][\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]$  y  $[\text{emim}][\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4]$ , calculados a partir de la densidad experimental mediante la ecuación [6.1], y el volumen molecular bibliográfico del catión  $[\text{emim}]$ .

**Tabla 6.2.** Volúmenes moleculares ( $V_{0,i}$ ) a la temperatura y presión de referencia (298 K y presión atmosférica) de los iones que conforman los líquidos iónicos.

<i>Cationes</i>	$V_0, \text{\AA}^3$	<i>Aniones</i>	$V_0, \text{\AA}^3$
[emim]	182 <sup>a</sup>	[CHF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ]	157 <sup>b</sup>
[bpy]	230 <sup>a</sup>	[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>4</sub> ]	135 <sup>b</sup>
[4bmpy]	258 <sup>a</sup>	[Tf <sub>2</sub> N]	248 <sup>a</sup>
		[BF <sub>4</sub> ]	73 <sup>a</sup>

a) Datos obtenidos de Gardas y Coutinho [107]. b) Datos estimados a partir de las densidades experimentales de los líquidos iónicos puros [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] y [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>].

En la figura 6.1 aparecen representadas en forma de líneas discontinuas las densidades estimadas para la mezcla binaria {[bpy][BF<sub>4</sub>] + [bpy][Tf<sub>2</sub>N]} en función de la composición y la temperatura, junto con los resultados experimentales de densidad. Las desviaciones entre los valores medidos y los estimados aumentan al incrementarse el contenido en [bpy][BF<sub>4</sub>] en la mezcla. Este hecho encuentra su justificación en la mayor diferencia existente entre las densidades experimentales y las estimadas para el [bpy][BF<sub>4</sub>] en relación con las del [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (diferencias máximas de 0,88% y 0,16%, respectivamente, a 293,15 K). Estas diferencias pueden deberse a que el método de estimación para este líquido iónico es completamente teórico y no se ha tenido en cuenta la influencia de las impurezas.

A partir de la densidad de la mezcla puede calcularse el volumen de exceso, que es la diferencia entre el volumen molar real de la mezcla y el volumen molar ideal, calculado como el sumatorio de los productos de los volúmenes molares de los líquidos iónicos puros por sus respectivas composiciones en la mezcla. En la tabla 6.3 se muestran los volúmenes molares de los líquidos iónicos puros calculados a partir del peso molecular y las densidades experimentales. El volumen de exceso de una mezcla binaria de líquidos iónicos es, por tanto, una medida de la no idealidad de la mezcla. Si el volumen de exceso es positivo, existe expansión de volumen al mezclar los líquidos iónicos, y si es negativo, el volumen de la mezcla se contrae. El volumen de exceso ( $V^E, \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación:

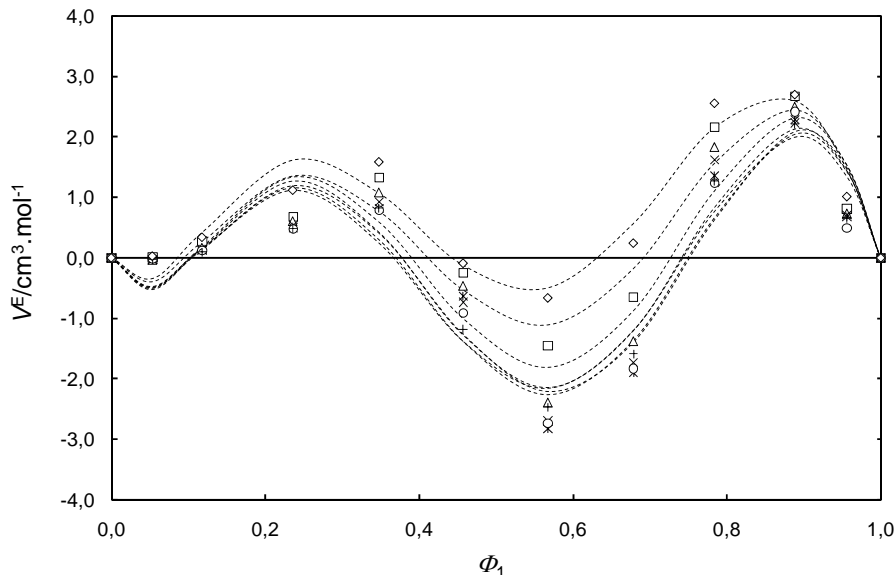
$$V^E = \sum \Phi_i W_i \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_i} \right) \quad [6.2]$$

donde,  $\Phi_i$  representa la fracción molar del líquido iónico  $i$ ,  $W_i$  es el peso molecular del líquido iónico puro  $i$  en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\rho$  es la densidad de la mezcla a la temperatura de medición en  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  y  $\rho_i$  es la densidad del líquido iónico puro  $i$  a dicha temperatura en  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

**Tabla 6.3.** Volúmenes molares ( $V_m$ ) de los líquidos iónicos puros.

Líquido iónico	$T, \text{K}$						
	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15
	$V_m, \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$						
[bpy][BF <sub>4</sub> ]	183,23	184,27	185,31	186,37	187,42	188,49	189,56
[bpy][Tf <sub>2</sub> N]	286,50	288,35	290,22	292,11	294,00	295,92	297,84
[4bmpy][Tf <sub>2</sub> N]	303,81	305,82	307,85	309,89	311,96	314,03	316,12
[emim][C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>4</sub> ]	190,27	191,32	192,37	193,44	194,50	195,57	196,65
[emim][CHF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ]	203,54	204,74	205,95	207,17	208,40	209,65	210,90

En la figura 6.2 se han representado los volúmenes de exceso a diferentes temperaturas de la mezcla {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} en función de  $\Phi_1$  calculados a partir de los valores de densidad determinados experimentalmente.



**Figura 6.2.** Volumen de exceso ( $V^E$ ) de la mezcla {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} en función de la fracción molar de [bpy][BF<sub>4</sub>] ( $\Phi_1$ ) y la temperatura: ◇, 293,15 K; □, 303,15 K; △, 313,15 K; ×, 323,15 K; \*, 333,15 K; ○, 343,15 K; +, 353,15 K. Las líneas discontinuas representan los ajustes mediante la ecuación de Redlich-Kister de cuarto grado.

Como puede observarse, los volúmenes de exceso de esta mezcla siguen un comportamiento poco homogéneo a lo largo de todo el intervalo de composiciones, presentando valores positivos y negativos. Esto está en consonancia con las variaciones de la densidad en torno al valor que se obtendría mediante un ajuste lineal. Los volúmenes molares ideales de la mezcla {[bpy][BF<sub>4</sub>] + [bpy][Tf<sub>2</sub>N]} se encuentran entre los correspondientes a los líquidos iónicos puros mostrados en la tabla 6.3. Estos volúmenes son del orden de  $2 \cdot 10^2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , por lo que el volumen de exceso de esta mezcla puede considerarse despreciable (en torno al 0,01% del volumen molar ideal).

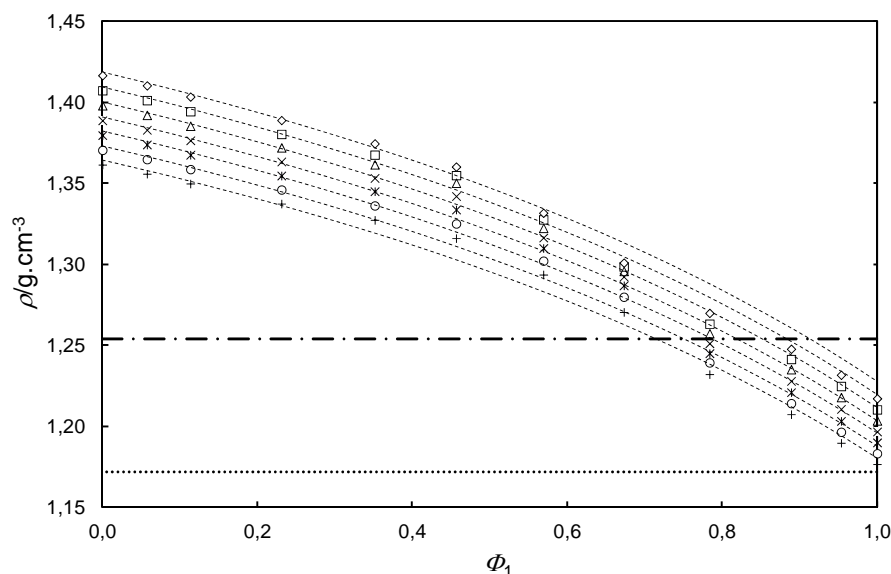
El volumen de exceso de una mezcla binaria de líquidos iónicos es tanto mayor cuanto mayor sea la diferencia entre los tamaños de los iones que forman la mezcla [99]. Analizando los volúmenes moleculares de los iones implicados en la mezcla recogidos en la tabla 6.2 se observa que el anión [BF<sub>4</sub>] presenta un volumen muy inferior respecto a los otros dos iones, que tienen un volumen similar: [bpy] (230 Å<sup>3</sup>), [BF<sub>4</sub>] (73 Å<sup>3</sup>) y [Tf<sub>2</sub>N] (248 Å<sup>3</sup>). Por este motivo, el volumen de exceso en la mezcla binaria es mayor al aumentar el contenido en [bpy][BF<sub>4</sub>]. Los mayores valores del volumen de exceso se han obtenido para  $\Phi_3 > 0,75$ .

Varios autores han ajustado las propiedades de exceso de mezclas binarias de líquidos iónicos con agua y diferentes alcoholes mediante la expansión polinomial de Redlich–Kister [108–110]:

$$Q = \Phi_i \Phi_j \sum_{i=0}^m A_i (\Phi_i - \Phi_j)^n \quad [6.3]$$

donde  $Q$  es la propiedad de exceso,  $\Phi_i$  y  $\Phi_j$  indican la fracción molar de los líquidos iónicos,  $A_i$  son los parámetros de ajuste de la expansión polinomial de Redlich–Kister y  $n$  es el grado de la expansión. Mediante un análisis de residuos se seleccionó una expansión de grado cuatro para el ajuste de las propiedades de exceso de las mezclas binarias. En la tabla 2 del anexo II se muestran los parámetros de ajuste de la ecuación [6.3] para los volúmenes de exceso de la mezcla {[bpy][BF<sub>4</sub>] + [bpy][Tf<sub>2</sub>N]}, mientras que en la figura 6.2 se han representado los valores ajustados para dicha mezcla junto con los valores calculados a partir de los datos experimentales. Como se observa en la figura, se ha logrado un ajuste correcto empleando una expansión polinomial de Redlich–Kister de cuarto grado.

En la tabla 3 del anexo II de esta Tesis se recogen las densidades de la mezcla binaria de líquidos iónicos {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} en función de la temperatura y  $\Phi_1$ . Asimismo, en la figura 6.3 se han representado los valores de densidad junto con los correspondientes al sulfolano y al líquido iónico [4bmpy][BF<sub>4</sub>] a 313,2 K. Como se observa en la figura 6.3, la densidad de la mezcla binaria {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} es mayor que la correspondiente al [4bmpy][BF<sub>4</sub>] para todo  $\Phi_1$  y supera a la del sulfolano para  $\Phi_1 < 0,8$ .



**Figura 6.3.** Densidad ( $\rho$ ) de la mezcla {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} en función de la fracción molar de [bpy][BF<sub>4</sub>] ( $\Phi_1$ ) y la temperatura: ◇, 293,15 K; □, 303,15 K; △, 313,15 K; ×, 323,15 K; \*, 333,15 K; ○, 343,15 K; +, 353,15 K. Las líneas discontinuas representan las densidades calculadas mediante el método de Ye-Gardas. La línea punteada horizontal muestra la densidad de [4bmpy][BF<sub>4</sub>] a 313,2 K. La línea punto-trazo horizontal representa la densidad del sulfolano a 313,2 K.

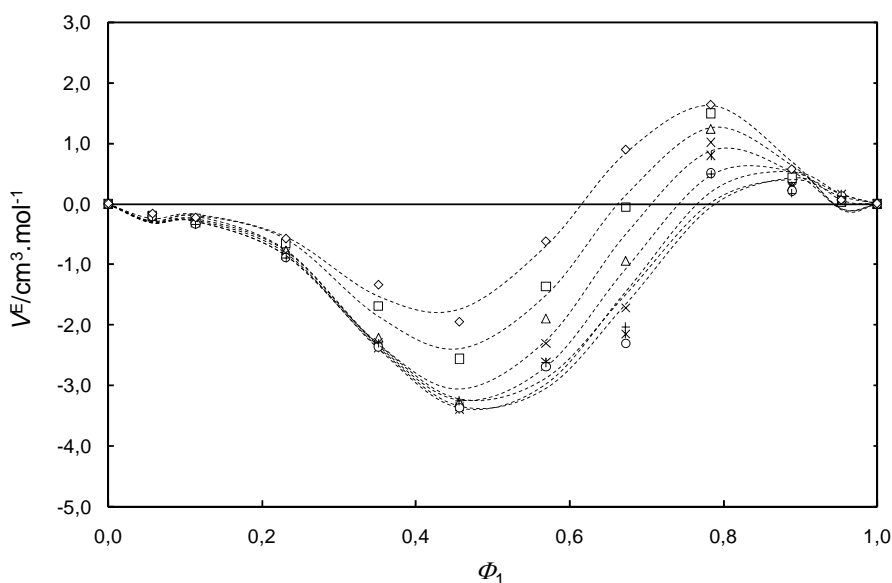
En la figura 6.3 se comprueba que la densidad del [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] puro es muy superior a la del [bpy][BF<sub>4</sub>] como consecuencia del mayor peso molecular del anión [Tf<sub>2</sub>N] (280,15 g·mol<sup>-1</sup>) respecto al del anión [BF<sub>4</sub>] (86,80 g·mol<sup>-1</sup>). Asimismo, en esta mezcla los valores de densidad tampoco siguen una relación lineal con la composición.

Las líneas discontinuas del gráfico representan las densidades estimadas mediante el método de Ye-Gardas. Las densidades estimadas se encuentran próximas a las experimentales en las mezclas con alto contenido en [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N]. Sin embargo, la



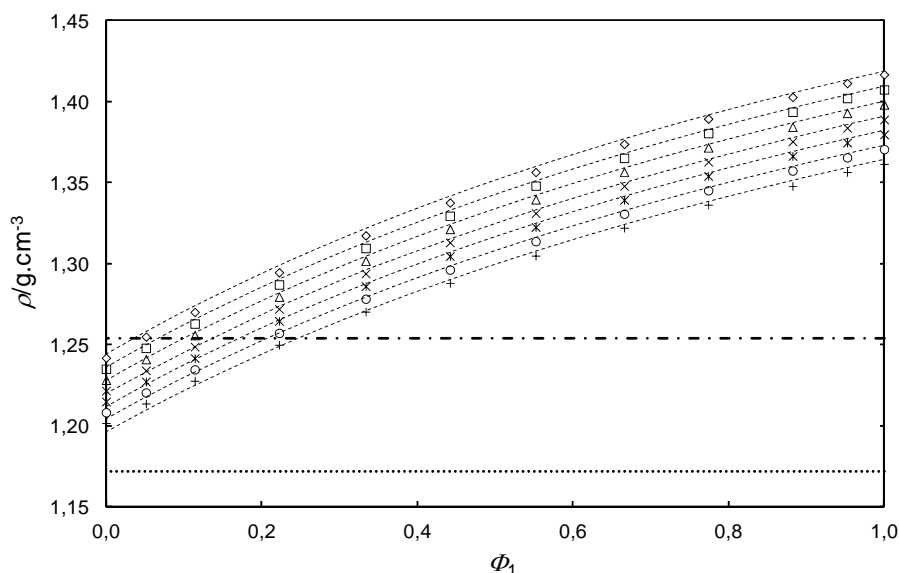
exactitud de las predicciones se reduce al aumentar la fracción molar del [bpy][BF<sub>4</sub>] ya que su densidad experimental en estado puro es considerablemente diferente a la estimada mediante el método de Ye–Gardas comparada con la del [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N], como ya sucedía en la mezcla anterior.

Los volúmenes de exceso se han representado en la figura 6.4 junto con su ajuste a la ecuación de Redlich–Kister de cuarto grado. En la tabla 4 del anexo II se recogen los parámetros de ajuste a la ecuación. El volumen de exceso de la mezcla estudiada es negativo para todo  $\Phi_1 < 0,6$  mientras que se torna positivo a medida que  $\Phi_1$  aumenta. Sin embargo, al igual que sucedía en la mezcla anterior, el volumen molar de esta mezcla de líquidos iónicos es del orden de  $2 \cdot 10^2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , con lo que el volumen de exceso puede considerarse despreciable. Analizando los volúmenes moleculares recogidos en la tabla 6.2 se observa que el anión [BF<sub>4</sub>] presenta un volumen muy inferior respecto a los otros tres iones, que tienen un volumen similar: [bpy] (230 Å<sup>3</sup>), [BF<sub>4</sub>] (73 Å<sup>3</sup>), [4bmpy] (258 Å<sup>3</sup>) y [Tf<sub>2</sub>N] (248 Å<sup>3</sup>). Por este motivo, el volumen de exceso es mayor al aumentar el contenido de [bpy][BF<sub>4</sub>] en la mezcla binaria.



**Figura 6.4.** Volumen de exceso ( $V^E$ ) de la mezcla {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} en función de la fracción molar de [bpy][BF<sub>4</sub>] ( $\Phi_1$ ) y la temperatura: ◇, 293,15 K; □, 303,15 K; △, 313,15 K; ×, 323,15 K; \*, 333,15 K; ○, 343,15 K; +, 353,15 K. Las líneas discontinuas representan los ajustes mediante la ecuación de Redlich–Kister de cuarto grado.

En la tabla 5 del anexo II se presentan los valores de densidad de la mezcla de líquidos iónicos {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (1) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (2)} en función de la temperatura y  $\Phi_1$  y en la figura 6.5 se muestran gráficamente junto con los valores del sulfolano y del [4bmpy][BF<sub>4</sub>] a 313,2 K. La densidad más baja corresponde al líquido iónico [4bmpy][BF<sub>4</sub>]. La mezcla binaria {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (1) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (2)} presenta valores de densidad mayores a los del sulfolano para  $\Phi_1 > 0,1$  a 313,2 K.



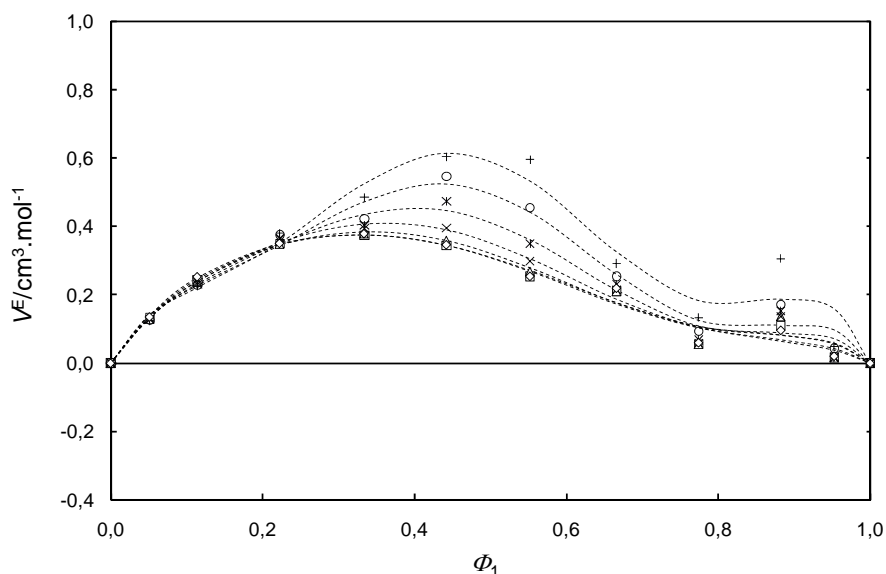
**Figura 6.5.** Densidad ( $\rho$ ) de la mezcla {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (1) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (2)} en función de la fracción molar de [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] ( $\Phi_1$ ) y la temperatura: ◇, 293,15 K; □, 303,15 K; △, 313,15 K; ×, 323,15 K; \*, 333,15 K; ○, 343,15 K; +, 353,15 K. Las líneas discontinuas representan las densidades calculadas mediante el método de Ye–Gardas. La línea punteada horizontal muestra la densidad de [4bmpy][BF<sub>4</sub>] a 313,2 K. La línea punto–trazo horizontal representa la densidad del sulfolano a 313,2 K.

Debido al mayor peso molecular del anión [Tf<sub>2</sub>N] (280,15 g·mol<sup>-1</sup>) respecto al del anión [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (125,12 g·mol<sup>-1</sup>) la densidad del [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] puro es superior a la del [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] en todo el intervalo de temperaturas. La densidad de la mezcla no varía linealmente con la fracción molar de [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] sino que presenta una ligera curvatura. Los valores de densidad son superiores a los que se obtendrían por ajuste lineal de los datos en todo el intervalo de composiciones.

En la figura 6.5 también se han representado las densidades de la mezcla {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>]} a las diferentes temperaturas y composiciones calculadas mediante el método de Ye–Gardas (ecuación [6.1]). Los valores estimados

para esta mezcla presentan una alta exactitud, con una desviación porcentual media igual a 0,18%. Hay que resaltar que en este caso el modelo empleado no es puramente teórico, ya que se ha calculado el volumen molecular del anión  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4]$  a partir de las densidades experimentales del  $[\text{emim}][\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4]$  por no disponerse de datos bibliográficos.

Para estudiar las desviaciones de la mezcla respecto a la idealidad se han calculado los volúmenes de exceso de acuerdo con la ecuación [6.2]. En la figura 6.6 se muestran los resultados obtenidos. La influencia de la composición sobre  $V^E$  fue correctamente ajustada a una expansión polinomial de Redlich–Kister de cuarto grado, cuyos parámetros se recogen en la tabla 6 del anexo II.

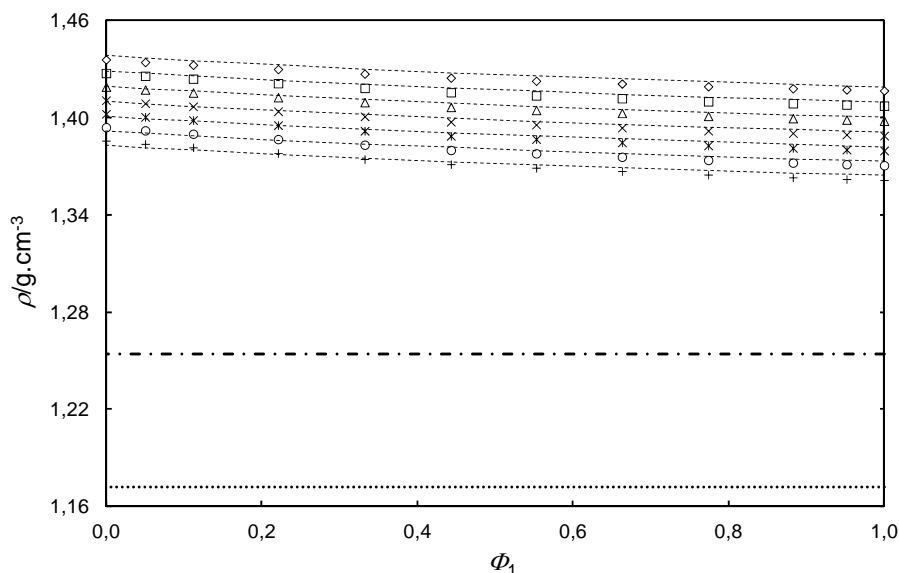


**Figura 6.6.** Volumen de exceso ( $V^E$ ) de la mezcla  $\{[4\text{bmpy}][\text{Tf}_2\text{N}] (1) + [\text{emim}][\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4] (2)\}$  en función de la fracción molar de  $[4\text{bmpy}][\text{Tf}_2\text{N}]$  ( $\Phi_1$ ) y la temperatura:  $\diamond$ , 293,15 K;  $\square$ , 303,15 K;  $\triangle$ , 313,15 K;  $\times$ , 323,15 K;  $*$ , 333,15 K;  $\circ$ , 343,15 K;  $+$ , 353,15 K. Las líneas discontinuas representan los ajustes mediante la ecuación de Redlich–Kister de cuarto grado.

Como puede observarse en la figura 6.6, los volúmenes de exceso son todos positivos, encontrándose un máximo cercano a la composición equimolar de la mezcla. Sin embargo, esta expansión de volumen observada puede considerarse despreciable en comparación con los volúmenes molares de los líquidos iónicos puros (ver tabla 6.3). Los volúmenes de exceso más altos se obtienen para las mezclas con fracciones molares del  $[4\text{bmpy}][\text{Tf}_2\text{N}]$  cercanas a 0,5. Estas mezclas están

formadas por cuatro iones en concentración similar pero con volúmenes moleculares considerablemente diferentes, lo que ocasiona que  $V^E$  sean más altos.

En la tabla 7 del anexo II se han recogido los valores de densidad de la mezcla de líquidos iónicos {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (1) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (2)} y se han representado en la figura 6.7 en función de  $\Phi_1$  y la temperatura. Como puede verse en el gráfico, la densidad a 313,2 K de esta mezcla de líquidos iónicos es superior a la densidad del sulfolano y a la del líquido iónico [4bmpy][BF<sub>4</sub>].



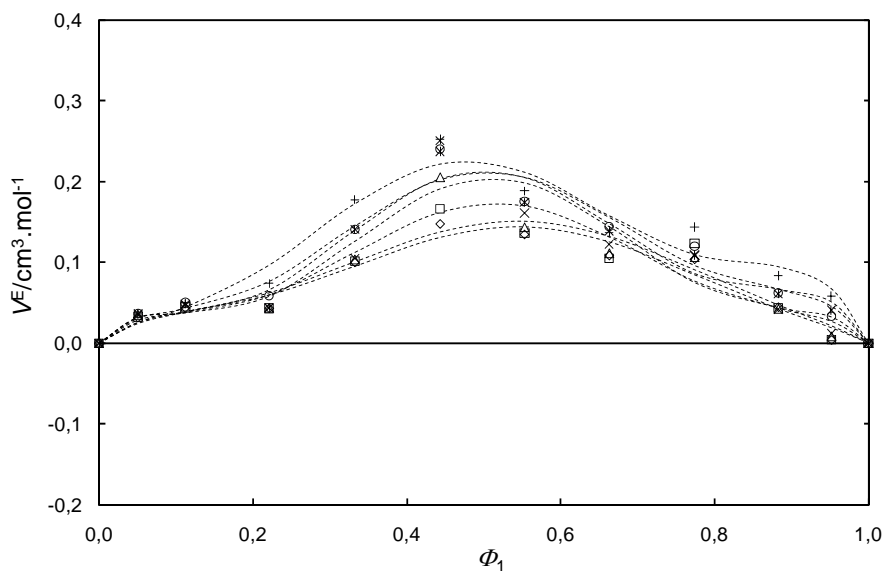
**Figura 6.7.** Densidad ( $\rho$ ) de la mezcla {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (1) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (2)} en función de la fracción molar de [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] ( $\Phi_1$ ) y la temperatura:  $\diamond$ , 293,15 K;  $\square$ , 303,15 K;  $\triangle$ , 313,15 K;  $\times$ , 323,15 K;  $*$ , 333,15 K;  $\circ$ , 343,15 K;  $+$ , 353,15 K. Las líneas discontinuas representan las densidades calculadas mediante el método de Ye-Gardas. La línea punteada horizontal muestra la densidad de [4bmpy][BF<sub>4</sub>] a 313,2 K. La línea punto-trazo horizontal representa la densidad del sulfolano a 313,2 K.

La densidad del [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] a cualquier temperatura es superior a la obtenida para el [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] por el mayor peso molecular del anión [Tf<sub>2</sub>N] (280,15  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) respecto al del [CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (181,09  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Las densidades en función de la composición presentan una ligera curvatura, lo que pone de manifiesto que las densidades de esta mezcla no pueden estimarse aplicando la ecuación de una recta.

En la figura 6.7 se muestran como líneas discontinuas las densidades de la mezcla {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]} estimadas mediante el método de Ye-Gardas

(ecuación [6.1]). Como se aprecia, las densidades estimadas se encuentran próximas a las experimentales, existiendo una desviación media entre ellas de un 0,14%. Por tanto, este método predictivo permite realizar estimaciones con una alta fiabilidad de la densidad de la mezcla binaria de líquidos iónicos {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]} dentro del intervalo de temperaturas estudiado. En esta mezcla, el método empleado tampoco ha sido puramente teórico al haberse calculado el volumen molecular del anión [CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] a partir de las densidades experimentales del [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] y del volumen molecular bibliográfico del [emim]. Las desviaciones de la idealidad de la mezcla {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]} se han cuantificado también mediante los volúmenes de exceso mostrados en la figura 6.8. En la tabla 8 del anexo II se recogen los parámetros de ajuste de la ecuación de Redlich–Kister de esta mezcla.

El análisis de la figura 6.8 denota que el volumen de exceso de la mezcla presenta un comportamiento prácticamente simétrico del volumen de exceso de la mezcla con la composición, alcanzando un máximo para  $\Phi_1$  próximas a 0,5.



**Figura 6.8.** Volumen de exceso ( $V^E$ ) de la mezcla {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (1) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (2)} en función de la fracción molar de [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] ( $\Phi_1$ ) y la temperatura: ◇, 293,15 K; □, 303,15 K; △, 313,15 K; ×, 323,15 K; \*, 333,15 K; ○, 343,15 K; +, 353,15 K. Las líneas discontinuas representan los ajustes mediante la ecuación de Redlich–Kister de cuarto grado.

Hay que destacar que los volúmenes de exceso calculados para la mezcla {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]} alcanzan valores más bajos que los determinados para las tres mezclas anteriores, por lo que su comportamiento se aproxima más a la idealidad. Este hecho parece encontrar su justificación en la menor diferencia existente entre los volúmenes moleculares de los líquidos iónicos puros. De las cuatro mezclas estudiadas, los valores de los volúmenes de exceso más elevados se han alcanzado para la mezcla {[bpy][BF<sub>4</sub>] + [bpy][Tf<sub>2</sub>N]}, donde la diferencia de volumen molecular entre el ión mayor y el menor es mucho más importante ([Tf<sub>2</sub>N] (248 Å<sup>3</sup>) y [BF<sub>4</sub>] (73 Å<sup>3</sup>)).

En resumen, la densidad experimental de las cuatro mezclas binarias de líquidos iónicos estudiadas a diferentes composiciones no presenta una relación lineal con la composición, sino que se obtienen valores inferiores o superiores a los que se alcanzarían aplicando la ecuación de una recta. Las desviaciones de la idealidad, cuantificadas mediante los volúmenes de exceso, son tanto mayores cuanto más elevada es la diferencia de volúmenes moleculares de los iones que las forman. Sin embargo, los volúmenes de exceso calculados no son elevados en ninguna de las mezclas al compararlos con los volúmenes molares de los líquidos iónicos puros, con lo que las densidades de las cuatro mezclas parecen presentar un comportamiento ideal.

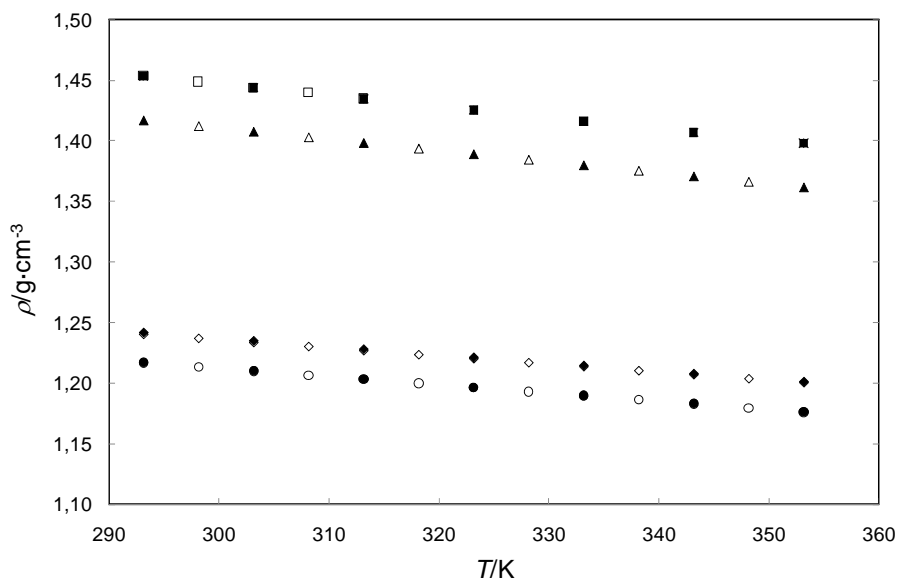
Para la predicción de las densidades se ha empleado el método de contribución de grupos de Ye–Gardas. En las mezclas {[bpy][BF<sub>4</sub>] + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N]} y {[bpy][BF<sub>4</sub>] + [bpy][Tf<sub>2</sub>N]} las densidades estimadas por este método presentan importantes desviaciones respecto a las densidades experimentales. Sin embargo, las densidades de las mezclas {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>]} y {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]} han sido estimadas de forma correcta mediante este método predictivo. Hay que resaltar que en estas dos últimas mezclas el método no ha sido completamente teórico al calcular el volumen molecular de los aniones [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] y [CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] a partir de valores de los líquidos iónicos puros.

### 6.2.2. Validación del método experimental de medición de la densidad

Los resultados de la densidad experimental de cuatro de los líquidos iónicos utilizados en las mezclas binarias se han comparado con valores bibliográficos para

establecer la validez del método de análisis y la fiabilidad de los resultados obtenidos.

En la figura 6.9 se han representado los valores de densidad publicados para el [bpy][Tf<sub>2</sub>N] [111], el [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] [112], el [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] [113] y el [bpy][BF<sub>4</sub>] [114] en función de la temperatura. Comparando los resultados experimentales con los bibliográficos de los cuatro compuestos se observa que son prácticamente coincidentes. Esta afirmación se confirma analizando los errores relativos entre las densidades experimentales y bibliográficas, que alcanzan un valor medio igual al 0,01% para el [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] y un 0,03% para el [bpy][Tf<sub>2</sub>N] y el [bpy][BF<sub>4</sub>], mientras que la diferencia más elevada se ha obtenido para el [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>], siendo ésta de un 0,12%. Por consiguiente, se puede concluir que el método de medida seleccionado es aceptable y que los resultados obtenidos para las densidades de las mezclas binarias de líquidos iónicos son fiables.

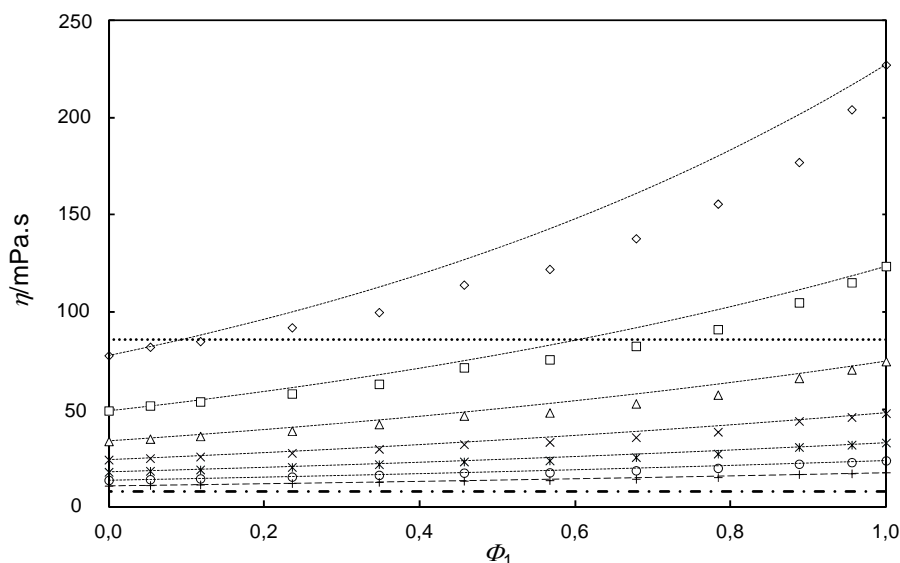


**Figura 6.9.** Densidades ( $\rho$ ) de líquidos iónicos puros frente a la temperatura: ■, [bpy][Tf<sub>2</sub>N]; ▲, [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N]; ◆, [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>]; ●, [bpy][BF<sub>4</sub>]; □, [bpy][Tf<sub>2</sub>N] [111]; △, [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] [112]; ◇, [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] [113]; ○, [bpy][BF<sub>4</sub>] [114].

### 6.3. Viscosidad

#### 6.3.1. Viscosidades experimentales y predicción mediante la regla de Grunberg–Nissan

En la figura 6.10 se encuentran representados los valores experimentales de viscosidad de la mezcla binaria {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} en función de  $\Phi_1$  y la temperatura. Estos mismos valores experimentales se recogen en la tabla 9 del anexo II. La figura 6.10 muestra también la viscosidad del sulfolano y del líquido iónico [4bmpy][BF<sub>4</sub>] a 313,2 K. La viscosidad de la mezcla a 313,2 K es superior a la del sulfolano pero inferior a la del líquido iónico [4bmpy][BF<sub>4</sub>] a cualquier composición. Las viscosidades bajas favorecen la transferencia de materia entre fases, por tanto, esta mezcla no presenta mejoras de viscosidad con respecto al sulfolano, pero sí en relación con el líquido iónico [4bmpy][BF<sub>4</sub>].



**Figura 6.10.** Viscosidad ( $\eta$ ) de la mezcla {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} en función de la fracción molar de [bpy][BF<sub>4</sub>] ( $\Phi_1$ ) y la temperatura: ◇, 293,15 K; □, 303,15 K; △, 313,15 K; ×, 323,15 K; \*, 333,15 K; ○, 343,15 K; +, 353,15 K. Las líneas discontinuas representan las viscosidades calculadas mediante el método de Grunberg–Nissan. La línea punteada horizontal muestra la viscosidad de [4bmpy][BF<sub>4</sub>] a 313,2 K. La línea punto–trazo horizontal representa la viscosidad del sulfolano a 313,2 K.

La viscosidad de un líquido iónico está gobernada por los enlaces de hidrógeno y las fuerzas de Van der Waals generadas entre los iones que lo componen [115].



Como puede observarse en la figura 6.10, la viscosidad del [bpy][BF<sub>4</sub>] es considerablemente superior a la del [bpy][Tf<sub>2</sub>N] en todo el intervalo de temperaturas. Este hecho encuentra su justificación en la mayor deslocalización de carga negativa que presenta el anión [Tf<sub>2</sub>N] respecto al [BF<sub>4</sub>] que reduce las interacciones de Van de Waals presentes en el [bpy][Tf<sub>2</sub>N] [104].

En la figura 6.10 se observa que la variación de la viscosidad de la mezcla {[bpy][BF<sub>4</sub>] + [bpy][Tf<sub>2</sub>N]} con la composición no presenta un comportamiento lineal y, por tanto, existen desviaciones con respecto a la idealidad para esta propiedad física. Las viscosidades de esta mezcla son inferiores a las ideales en todo el intervalo de composiciones.

La viscosidad de la mezcla binaria {[bpy][BF<sub>4</sub>] + [bpy][Tf<sub>2</sub>N]} a diferentes composiciones y temperatura se estimó mediante la regla logarítmica–lineal de Grunberg–Nissan, mostrada en la siguiente ecuación [116]:

$$\log_{10}(\eta) = \sum_i \Phi_i \log_{10}(\eta_i) \quad [6.4]$$

donde  $\eta$  es la viscosidad de la mezcla binaria de líquidos iónicos estimada a una cierta temperatura,  $\Phi_i$  es la fracción molar de cada líquido iónico, y  $\eta_i$  es la viscosidad de los líquidos iónicos puros a la misma temperatura.

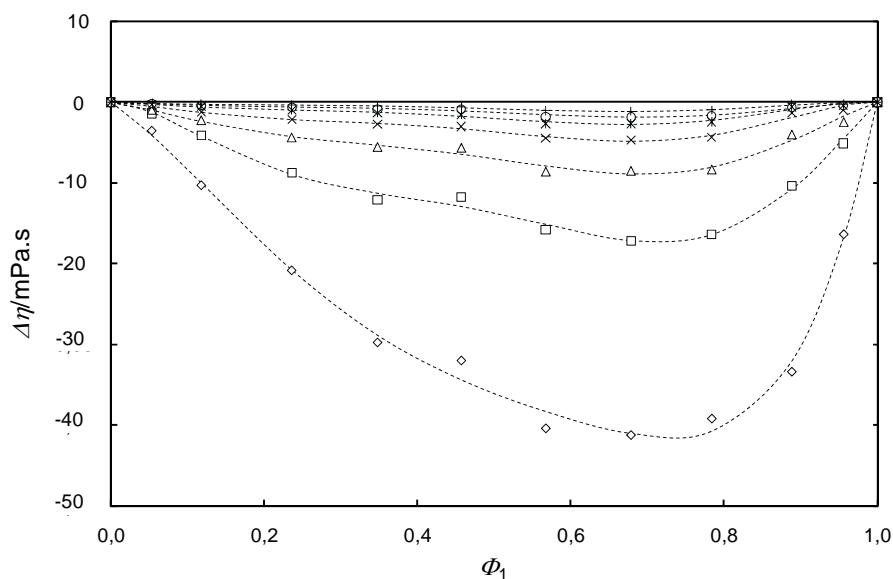
En la figura 6.10 se han representado las viscosidades estimadas mediante la regla de Grunberg–Nissan junto con los resultados experimentales. Analizando los resultados mostrados, a 293,15 K los valores estimados presentan las mayores desviaciones con respecto a los resultados experimentales. La desviación máxima entre las viscosidades estimadas por la regla de mezcla y las viscosidades experimentales fue del 16% para una  $\Phi_1$  próxima a 0,7.

La cuantificación de las desviaciones de la idealidad de la viscosidad de las mezclas de líquidos iónicos se ha realizado mediante la viscosidad de exceso,  $\Delta\eta$ , definida por la siguiente expresión:

$$\Delta\eta = \eta - \sum \Phi_i \eta_i \quad [6.5]$$

donde  $\eta$  es la viscosidad de la mezcla binaria de líquidos iónicos (mPa·s),  $\Phi_i$  la fracción molar de cada líquido iónico y  $\eta_i$  la viscosidad de los líquidos iónicos puros (mPa·s).

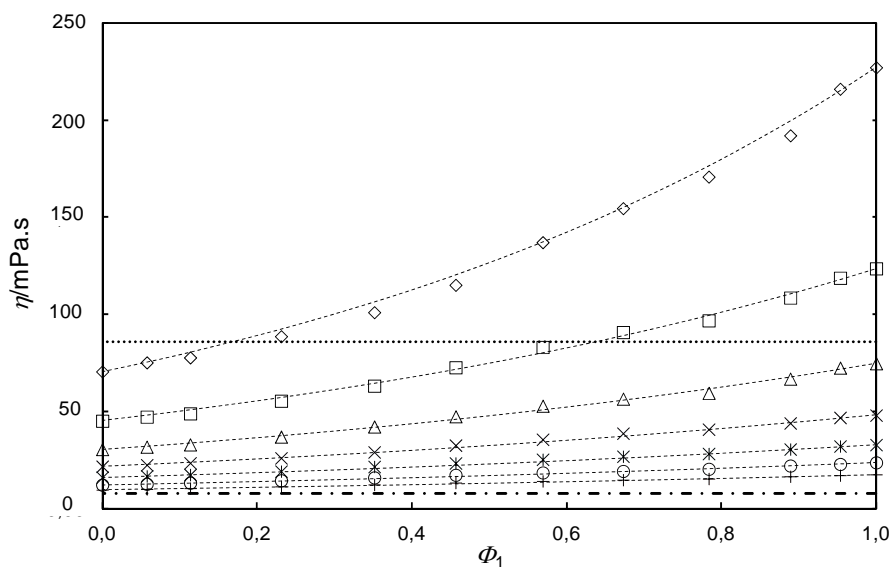
En la tabla 9 del anexo II se muestran las viscosidades de exceso de la mezcla {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} y se han representado en la figura 6.11. La desviación de la idealidad más acusada se ha obtenido a 293,15 K para una  $\Phi_1$  próxima a 0,7. La desviación porcentual entre el valor ideal y el experimental en esas condiciones es del -24,8%. Este hecho indica que en las mezclas cercanas a esta composición se reducen las interacciones entre iones, lo que provoca un descenso de su viscosidad respecto a la esperada para una mezcla ideal. Esto puede deberse a la presencia del anión [Tf<sub>2</sub>N] que, debido a su elevado volumen molecular respecto al del anión [BF<sub>4</sub>], dificulta las interacciones entre los iones. El efecto de la temperatura sobre la desviación de la idealidad está en consonancia con los resultados obtenidos por otros autores para mezclas binarias de líquidos iónicos con agua y alcoholes, donde las desviaciones de la idealidad de la viscosidad se hacen más negativas al reducir la temperatura de medición de esta propiedad física [109, 110, 114, 117].



**Figura 6.11.** Viscosidad de exceso ( $\Delta\eta$ ) de la mezcla {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} en función de la fracción molar de [bpy][BF<sub>4</sub>] ( $\Phi_1$ ) y la temperatura: ◇, 293,15 K; □, 303,15 K; △, 313,15 K; ×, 323,15 K; \*, 333,15 K; ○, 343,15 K; +, 353,15 K. Las líneas discontinuas representan los ajustes mediante la ecuación de Redlich-Kister de cuarto grado.

De forma análoga a la densidad, los valores de la viscosidad de exceso de la mezcla binaria {[bpy][BF<sub>4</sub>] + [bpy][Tf<sub>2</sub>N]} han sido correctamente ajustados a la ecuación de Redlich–Kister de cuarto grado, como se observa en la figura 6.11. En la tabla 10 del anexo II se encuentran los parámetros de ajuste de la expansión polinomial.

En la tabla 11 del anexo II se recogen las viscosidades dinámicas de la mezcla binaria de líquidos iónicos {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} en función de la temperatura y  $\Phi_1$  y se encuentran representadas en la figura 6.12 junto con las correspondientes al sulfolano y al líquido iónico [4bmpy][BF<sub>4</sub>] a 313,2 K. La viscosidad del sulfolano es inferior a la de la mezcla {[bpy][BF<sub>4</sub>] + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N]} para cualquier composición y temperatura. Sin embargo, se consiguen valores más bajos de viscosidad con la mezcla binaria {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} para cualquier valor de  $\Phi_1$  que con el [4bmpy][BF<sub>4</sub>] a 313,2 K.



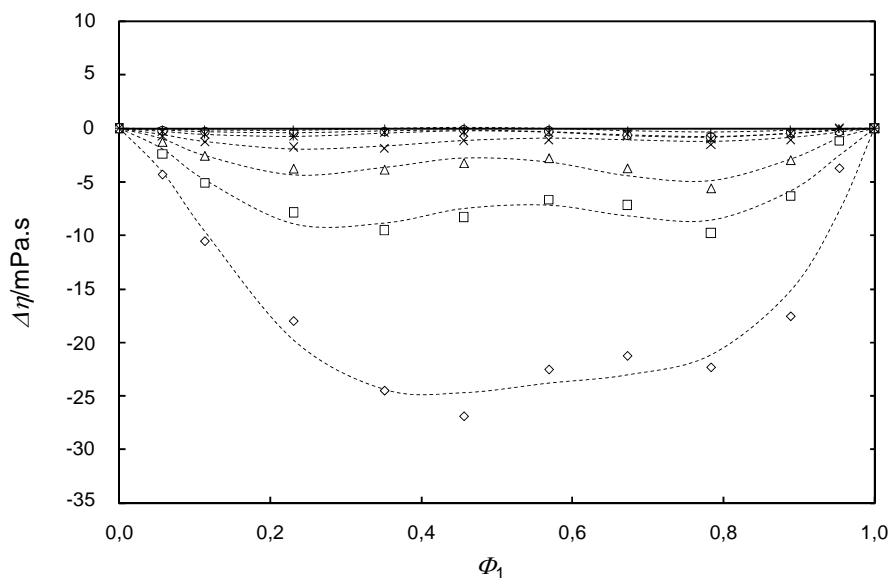
**Figura 6.12.** Viscosidad ( $\eta$ ) de la mezcla {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} en función de la fracción molar de [bpy][BF<sub>4</sub>] ( $\Phi_1$ ) y la temperatura: ◇, 293,15 K; □, 303,15 K; △, 313,15 K; ×, 323,15 K; \*, 333,15 K; ○, 343,15 K; +, 353,15 K. Las líneas discontinuas representan las viscosidades calculadas mediante el método de Grunberg–Nissan. La línea punteada horizontal muestra la viscosidad de [4bmpy][BF<sub>4</sub>] a 313,2 K. La línea punto-trazo horizontal representa la viscosidad del sulfolano a 313,2 K.

Como puede observarse en la figura 6.12, la viscosidad del [bpy][BF<sub>4</sub>] es considerablemente superior a la del [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] en todo el intervalo de temperaturas. Este hecho encuentra su justificación, como en la mezcla anterior, en la menor deslocalización de carga negativa del anión [BF<sub>4</sub>] respecto a la del anión [Tf<sub>2</sub>N] y, por tanto, mayores interacciones iónicas en el [bpy][BF<sub>4</sub>]. Asimismo, la viscosidad de la mezcla no puede estimarse idealmente mediante un ajuste lineal con la composición, sino que existen desviaciones con respecto a este valor ideal.

En la figura 6.12 se han representado como líneas discontinuas los valores estimados mediante la regla de Grunberg–Nissan para la mezcla {[bpy][BF<sub>4</sub>] + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N]} a las diferentes temperaturas y composiciones. La desviación máxima entre los valores experimentales y los estimados ha alcanzado un valor del 5%, lo que hace resaltar la elevada exactitud de la estimación realizada.

En la figura 6.13 se muestran las viscosidades de exceso de la mezcla {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} para las diferentes composiciones y temperaturas. En todas las mezclas se han producido desviaciones negativas, es decir, las mezclas reales son menos viscosas que las mezclas ideales. Las mayores desviaciones se han alcanzado a 293,15 K y para una  $\Phi_1$  próxima a 0,5. La diferencia entre el valor ideal y el experimental en esas condiciones es igual a -19%. El hecho de que las mayores desviaciones se produzcan en la zona de la mezcla equimolar parece indicar que la presencia de cuatro iones diferentes en una composición similar hace que las interacciones entre los iones se minimicen, reduciéndose así la viscosidad de la mezcla.

Las viscosidades de exceso de la mezcla a diferentes temperaturas se han ajustado a la expansión polinomial de Redlich–Kister de grado cuatro (ecuación [6.3]). En la figura 6.13 se muestran los valores proporcionados por la expansión polinomial en forma de líneas discontinuas mientras que en la tabla 12 del anexo II están recogidos los parámetros de ajuste de la ecuación de Redlich–Kister.



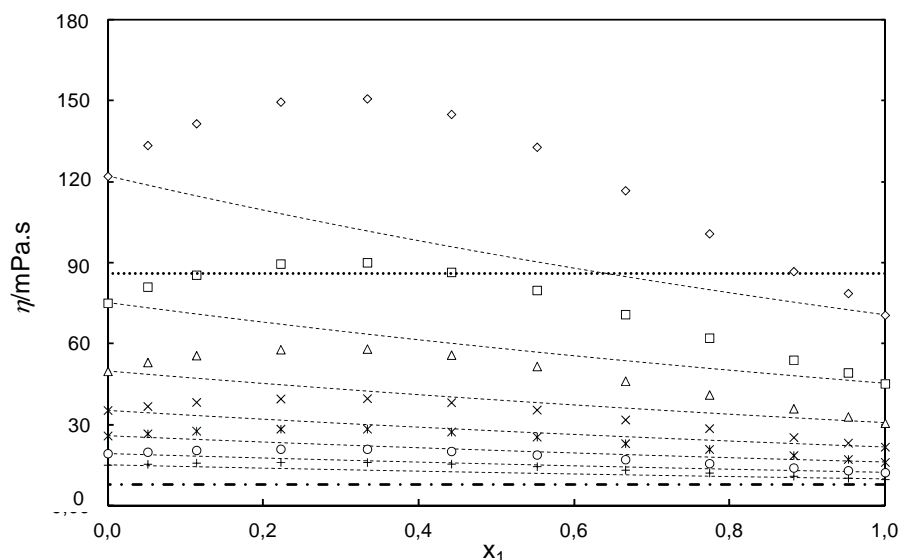
**Figura 6.13.** Viscosidad de exceso ( $\Delta\eta$ ) de la mezcla {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} en función de la fracción molar de [bpy][BF<sub>4</sub>] ( $\Phi_1$ ) y la temperatura: ◇, 293,15 K; □, 303,15 K; △, 313,15 K; ×, 323,15 K; \*, 333,15 K; ○, 343,15 K; +, 353,15 K. Las líneas discontinuas representan los ajustes mediante la ecuación de Redlich–Kister de cuarto grado.

En la figura 6.14 están representadas las viscosidades de la mezcla binaria de líquidos iónicos {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (1) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (2)} en función de  $\Phi_1$  y la temperatura. Asimismo, los resultados experimentales se recogen en la tabla 13 del anexo II. Las viscosidades obtenidas se han comparado con las del sulfolano y el líquido iónico [4bmpy][BF<sub>4</sub>] a 313,2 K, encontrándose el mismo comportamiento que en las dos mezclas anteriores: valores de viscosidad superiores a las del sulfolano e inferiores a la del líquido iónico [4bmpy][BF<sub>4</sub>].

La elevada viscosidad del [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] es debida a la formación de fuertes enlaces de hidrógeno entre los oxígenos del anión [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] y los hidrógenos del catión [emim] [104]. La baja viscosidad de [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N], como ya se ha comentado anteriormente, se debe a la fuerte deslocalización de carga negativa en el anión que reduce la intensidad de las fuerzas de Van der Waals generadas entre los iones que conforman el líquido iónico.

Analizando los valores de las viscosidades representados en la figura 6.14 se observan importantes desviaciones positivas respecto al comportamiento ideal a las

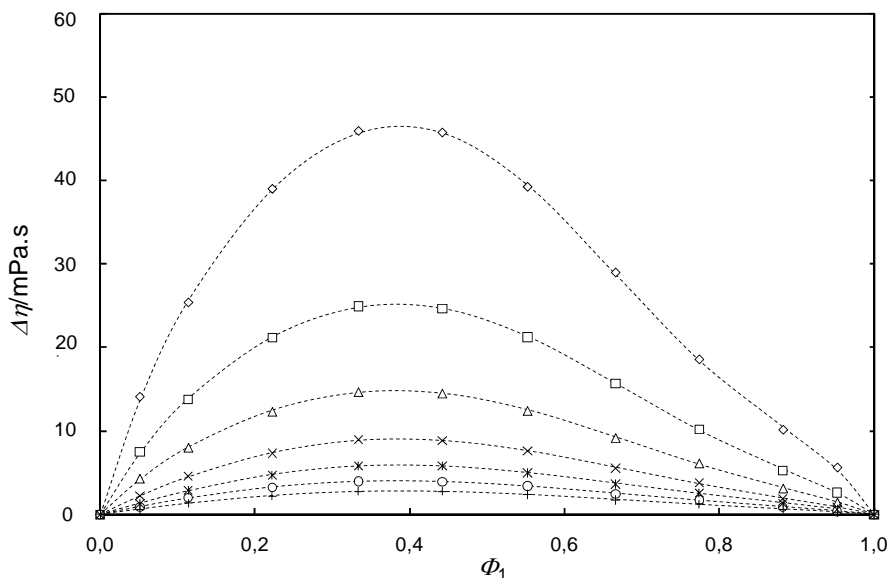
temperaturas más bajas. Este hecho parece ser debido a la formación de puentes de hidrógeno entre los oxígenos del anión  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4]$  y los hidrógenos del catión  $[4\text{bmpy}]$ , lo que provoca un importante incremento en la viscosidad de las mezclas que tienen un alto contenido en  $[\text{emim}][\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4]$ . Al aumentar la temperatura se reduce la intensidad de los puentes de hidrógeno y disminuyen los valores de la viscosidad.



**Figura 6.14.** Viscosidad ( $\eta$ ) de la mezcla  $\{[4\text{bmpy}][\text{Tf}_2\text{N}] (1) + [\text{emim}][\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4] (2)\}$  en función de la fracción molar de  $[4\text{bmpy}][\text{Tf}_2\text{N}]$  ( $\Phi_1$ ) y la temperatura:  $\diamond$ , 293,15 K;  $\square$ , 303,15 K;  $\triangle$ , 313,15 K;  $\times$ , 323,15 K;  $*$ , 333,15 K;  $\circ$ , 343,15 K;  $+$ , 353,15 K. Las líneas discontinuas representan las viscosidades calculadas mediante el método de Grunberg–Nissan. La línea punteada horizontal muestra la viscosidad de  $[4\text{bmpy}][\text{BF}_4]$  a 313,2 K. La línea punto–trazo horizontal representa la viscosidad del sulfolano a 313,2 K.

Como en las dos mezclas anteriores, se ha realizado una estimación de las viscosidades en función de la composición mediante la regla de mezcla de Grunberg–Nissan (ecuación [6.4]). En este caso la diferencia máxima entre los valores estimados y experimentales ha alcanzado un valor igual al 34%, lo que pone de manifiesto que la regla de mezcla no predice de forma correcta la viscosidad de esta mezcla binaria de líquidos iónicos. Por tanto, la exactitud de las estimaciones de viscosidad realizadas mediante la regla de Grunberg–Nissan se ven reducidas si alguno de los iones favorece la generación de fuertes interacciones, como los puentes de hidrógenos formados por la presencia del anión  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4]$ .

En la figura 6.15 se muestran las viscosidades de exceso de la mezcla {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (1) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (2)} en función de  $\Phi_1$  y la temperatura. En este caso las desviaciones tienen valores positivos como consecuencia del aumento de la viscosidad por las interacciones existentes entre los iones que conforman la mezcla.



**Figura 6.15.** Viscosidad de exceso ( $\Delta\eta$ ) de la mezcla {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (1) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (2)} en función de la fracción molar de [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] ( $\Phi_1$ ) y la temperatura:  $\diamond$ , 293,15 K;  $\square$ , 303,15 K;  $\triangle$ , 313,15 K;  $\times$ , 323,15 K;  $*$ , 333,15 K;  $\circ$ , 343,15 K;  $+$ , 353,15 K. Las líneas discontinuas representan los ajustes mediante la ecuación de Redlich-Kister de cuarto grado.

Las mayores desviaciones de la idealidad se han alcanzado para 293,15 K y una fracción molar de [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] de entre 0,3 y 0,4 obteniéndose un valor respecto a la mezcla ideal del 46,0%. En estas mezclas el líquido iónico [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] es el mayoritario pero también existe un alto contenido en [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N], que ocasiona la formación de fuertes puentes de hidrógeno y el consiguiente aumento de su viscosidad. Al incrementarse la fracción molar del [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] se reducen los puentes de hidrógeno generados y los valores de  $\Delta\eta$  se minimizan.

A pesar de las importantes desviaciones respecto a la idealidad de esta mezcla binaria, la propiedad de exceso ha sido correctamente ajustada a una expansión polinomial de Redlich-Kister de grado cuarto, estando representados los valores obtenidos en la figura 6.15 como líneas discontinuas. En la tabla 14 del anexo II se han recogido los parámetros de ajuste de esta ecuación.

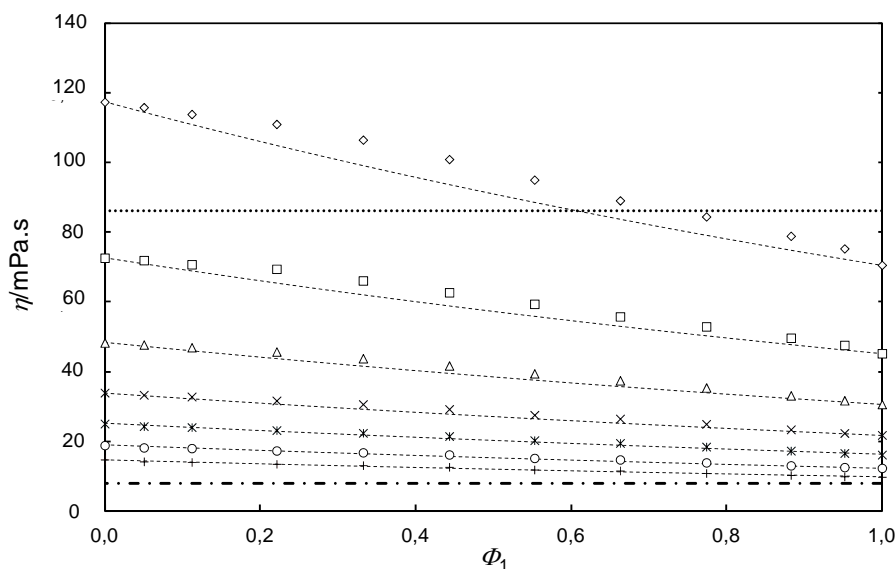
En la figura 6.16 se han representado las viscosidades de la mezcla binaria de los líquidos iónicos {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (1) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (2)} en función de  $\Phi_1$  y la temperatura y se han comparado con la viscosidad del sulfolano y del líquido iónico [4bmpy][BF<sub>4</sub>] a 313,2 K. En la tabla 15 del anexo II están recogidos los valores experimentales de viscosidad de esta mezcla. Al igual que en el resto de mezclas, los valores de viscosidad de la mezcla {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (1) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (2)} son intermedios entre los correspondientes al sulfolano y al [4bmpy][BF<sub>4</sub>] a 313,2 K.

La viscosidad del [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] es considerablemente superior a la del [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N]. Este hecho se justifica por la menor deslocalización de carga negativa en el anión [CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] respecto a la alcanzada en el anión [Tf<sub>2</sub>N]. Esta menor deslocalización ocasiona fuertes interacciones en el líquido iónico [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>], incrementando su viscosidad.

Analizando la influencia de la composición sobre la viscosidad de la mezcla {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]} se observa un comportamiento prácticamente lineal, lo que pone de manifiesto la mayor idealidad de esta mezcla respecto a las tres mezclas anteriores.

En la figura 6.16 se encuentran representadas las viscosidades estimadas para la mezcla {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]} mediante la regla de Grunberg–Nissan en forma de líneas discontinuas. La desviación máxima entre los valores experimentales y los estimados es igual al 7% a la temperatura más baja y una composición de la mezcla en torno a 0,5, incrementándose la exactitud de los valores estimados al aumentar la temperatura.

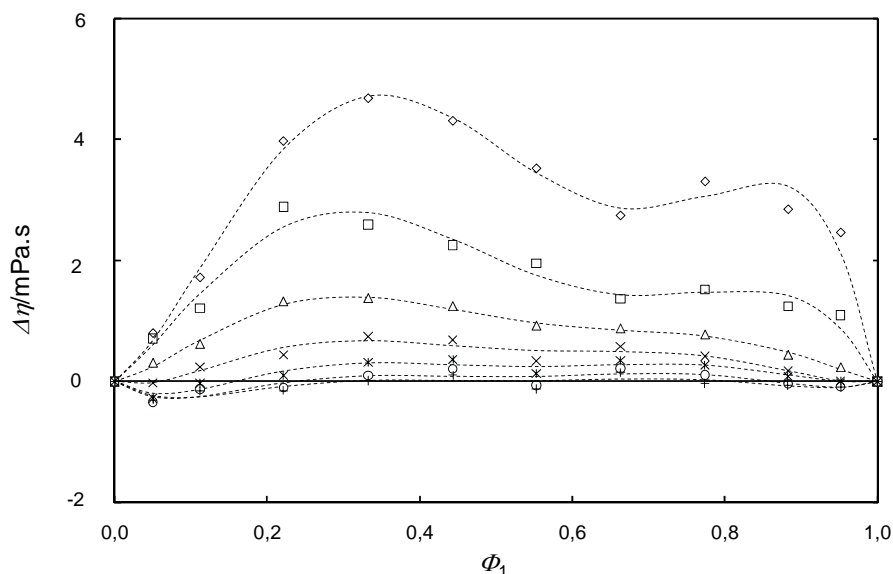




**Figura 6.16.** Viscosidad ( $\eta$ ) de la mezcla {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (1) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (2)} en función de la fracción molar de [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] ( $\Phi_1$ ) y la temperatura: ◇, 293,15 K; □, 303,15 K; △, 313,15 K; ×, 323,15 K; \*, 333,15 K; ○, 343,15 K; +, 353,15 K. Las líneas discontinuas representan las viscosidades calculadas mediante el método de Grunberg–Nissan. La línea punteada horizontal muestra la viscosidad de [4bmpy][BF<sub>4</sub>] a 313,2 K. La línea punto–trazo horizontal representa la viscosidad del sulfolano a 313,2 K.

Las diferencias entre las viscosidades experimentales y las correspondientes a las mezclas ideales se encuentran representadas en la figura 6.17. La mayor viscosidad de exceso se ha obtenido a 293,15 K para una  $\Phi_1$  próxima a 0,3. La diferencia entre el valor ideal y el experimental alcanza un valor del 4,59%. Este valor es muy inferior a los obtenidos en la mezcla {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>]}, lo que parece indicar que los puentes de hidrógeno generados por la presencia del anión [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] tienen una intensidad superior a las interacciones debidas al anión [CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>].

La viscosidad de exceso ha sido correctamente ajustada a la ecuación de Redlich–Kister de cuarto grado, cuyos parámetros de ajuste se recogen en la tabla 16 del anexo II. En la figura 6.17 se representan los valores obtenidos mediante la expansión polinomial de cuarto grado.



**Figura 6.17.** Viscosidad de exceso ( $\Delta\eta$ ) de la mezcla {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (1) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (2)} en función de la fracción molar de [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] ( $\Phi_1$ ) y la temperatura: ◇, 293,15 K; □, 303,15 K; △, 313,15 K; ×, 323,15 K; \*, 333,15 K; ○, 343,15 K; +, 353,15 K. Las líneas discontinuas representan los ajustes mediante la ecuación de Redlich-Kister de cuarto grado.

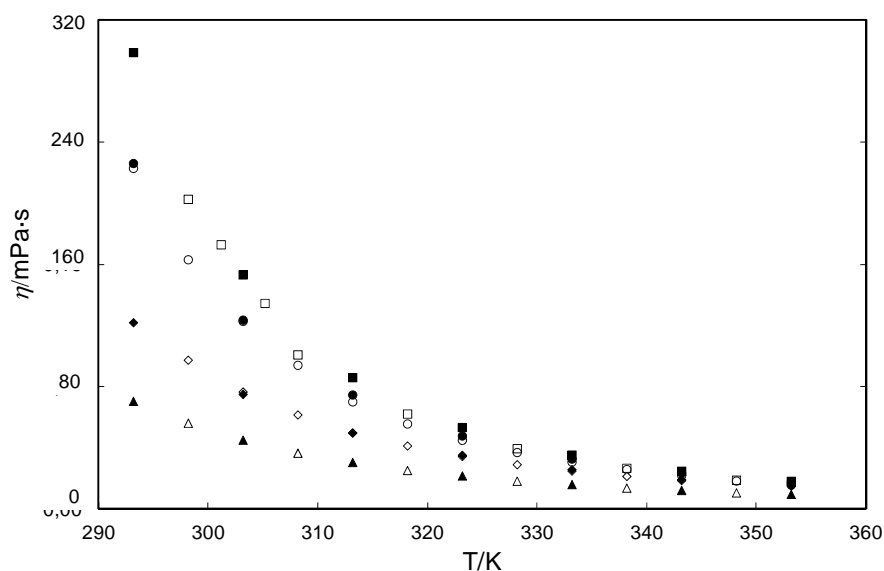
En conclusión, las cuatro mezclas de líquidos iónicos estudiadas no presentan un comportamiento ideal de la viscosidad en función de la composición y no pueden estimarse mediante su ajuste a una recta. Las viscosidades de las mezclas {[bpy][BF<sub>4</sub>] + [bpy][Tf<sub>2</sub>N]} y {[bpy][BF<sub>4</sub>] + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N]} presentan desviaciones negativas con respecto a los valores ideales, mientras que las mezclas {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]} y {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>]} muestran valores de viscosidad por encima de los ideales.

Por este motivo, se ha seleccionado la regla logarítmica de mezcla propuesta por Grunberg-Nissan para realizar la predicción de esta propiedad. Las viscosidades predichas mediante esta regla son prácticamente coincidentes con las experimentales, salvo para la mezcla {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>]}, donde las viscosidades experimentales son considerablemente superiores a las estimadas como consecuencia de los puentes de hidrógeno formados por la presencia del anión [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>], que incrementan los valores de esta propiedad física. En general, la regla de Grunberg-Nissan parece adecuada para la estimación de la viscosidad de mezclas binarias de líquidos iónicos, incrementándose su validez al aumentar la temperatura,

ya que las interacciones entre iones (puentes de hidrógeno y fuerzas de van der Waals) se minimizan.

### 6.3.2. Validación del método experimental de medición de la viscosidad

Para comprobar la validez del método experimental en la determinación de la viscosidad de los líquidos iónicos se han comparado los valores medidos para diferentes líquidos iónicos puros con valores disponibles en bibliografía. En la figura 6.18 se muestran las viscosidades experimentales y bibliográficas de los siguientes líquidos iónicos: [4bmpy][BF<sub>4</sub>] [118], [bpy][BF<sub>4</sub>] [114], [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] [109] y [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] [112].



**Figura 6.18.** Viscosidades ( $\eta$ ) de líquidos iónicos puros frente a la temperatura: ■, [4bmpy][BF<sub>4</sub>]; ●, [bpy][BF<sub>4</sub>]; ◆, [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>]; ▲, [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N]; □, [4bmpy][BF<sub>4</sub>] [118]; ○, [bpy][BF<sub>4</sub>] [114]; ◇, [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] [109]; △, [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] [112].

Las diferencias medias absolutas entre las viscosidades experimentales y los resultados publicados por diferentes autores han sido de un 5,4% para el [4bmpy][BF<sub>4</sub>], un 5,2% en el caso del [bpy][BF<sub>4</sub>], un 2,4% para la viscosidad del [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] y por último, un 1,3% para el [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N]. Estas desviaciones son mucho más significativas que las obtenidas en la validación de los métodos de medición de la densidad. Sin embargo, hay que tener en consideración que tanto las

impurezas, los procedimientos de síntesis y purificación de los líquidos iónicos, así como los métodos de determinación de esta propiedad física tienen una gran influencia sobre los valores obtenidos de viscosidad. Por este motivo, los resultados presentados en este trabajo para las viscosidades de los cuatro líquidos iónicos puros parecen ofrecer una exactitud suficiente como para que tanto el procedimiento de medida como los valores determinados para las mezclas binarias sean válidas.

#### 6.4. Conclusiones

En este capítulo de la Tesis se ha determinado la densidad y la viscosidad de cuatro mezclas binarias de líquidos iónicos en todo el intervalo de composiciones y en el intervalo de temperaturas de (293,15–353,15) K: {[bpy][BF<sub>4</sub>] + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N]} , {[bpy][BF<sub>4</sub>] + [bpy][Tf<sub>2</sub>N]} , {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>]} y {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]} . La validez de los métodos de medición de las dos propiedades ha sido confirmada mediante comparaciones realizadas entre las propiedades físicas medidas para algunos líquidos iónicos puros y los datos disponibles en la bibliografía para esos mismos compuestos.

Las densidades de las cuatro mezclas binarias de líquidos iónicos estudiadas no pueden ser estimadas mediante la aplicación de una ecuación lineal a partir de las densidades de los líquidos iónicos puros y la composición de cada líquido iónico en la mezcla. Cabe esperar, por tanto, que el comportamiento de las mismas se aleje de la idealidad. Las desviaciones respecto a la idealidad, calculadas a partir del volumen de exceso de la mezcla, se ven incrementadas cuanto mayor es la diferencia existente entre los volúmenes moleculares de los iones que conforman la mezcla. Sin embargo, los volúmenes de exceso resultan despreciables al compararlos con los volúmenes molares de los líquidos iónicos y puede concluirse que las desviaciones de la idealidad son pequeñas para esta propiedad física (0,01%).

El uso del método propuesto por Ye y Shreeve y extendido por Gardas y Coutinho para la estimación de densidades de líquidos iónicos puros ha sido ampliado a mezclas binarias de líquidos iónicos. La exactitud de las predicciones realizadas con este método aumenta al calcular los volúmenes moleculares de los iones implicados a partir de las densidades experimentales de los líquidos iónicos puros.

La viscosidad de una mezcla binaria de líquidos iónicos está gobernada por las interacciones generadas entre los iones, siendo los puentes de hidrógeno y las fuerzas de Van der Waals las que tienen mayor influencia. Las viscosidades de las cuatro mezclas binarias estudiadas no han presentado un comportamiento ideal con la composición, siendo la mezcla {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>]} la que presenta mayores desviaciones positivas respecto a la idealidad como resultado de la formación de intensos puentes de hidrógeno por la presencia del anión [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>]. La mezcla {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]} muestra también valores de viscosidad por encima de los ideales, mientras que las viscosidades de las mezclas {[bpy][BF<sub>4</sub>] + [bpy][Tf<sub>2</sub>N]} y {[bpy][BF<sub>4</sub>] + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N]} presentan desviaciones negativas.

Las viscosidades de las mezclas han sido estimadas mediante la regla de mezcla logarítmica–lineal propuesta por Grunberg y Nissan, cuya exactitud en las predicciones aumenta con la temperatura por la minimización de las interacciones entre iones. Por tanto, esta regla de mezcla parece adecuada para predecir con alta fiabilidad la viscosidad de mezclas binarias de líquidos iónicos siempre que las interacciones iónicas sean moderadas.

Por otra parte, los resultados de densidad y viscosidad obtenidos para las cuatro mezclas binarias de líquidos iónicos han sido comparados con las correspondientes al sulfolano y al líquido iónico [4bmpy][BF<sub>4</sub>] a 313,2 K para discutir la viabilidad de las mismas en el proceso de extracción de aromáticos de sus mezclas con hidrocarburos alifáticos desde el punto de vista de estas dos propiedades físicas.

La mezcla binaria {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]} es la que ha mostrado mejores valores de densidad al ser éstos superiores a los correspondientes al sulfolano y al líquido iónico [4bmpy][BF<sub>4</sub>] en todas las composiciones y también al resto de mezclas. Desde el punto de vista de esta propiedad, esta mezcla binaria sería apta como alternativa al sulfolano en el proceso de extracción de aromáticos, ya que mejoraría la separación de las fases refinado y extracto. En las otras tres mezclas, las densidades son también aceptables siempre que no se trabaje con mezclas muy ricas (superiores al 90% molar) en [bpy][BF<sub>4</sub>] o [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>], que son los líquidos iónicos con menores densidades.

Respecto a la viscosidad, el sulfolano muestra valores muy inferiores a los de cualquiera de las cuatro mezclas, incluso comparándose con las viscosidades de estas mezclas a mayor temperatura. Desde el punto de vista de esta propiedad, no se conseguirían mejoras en el proceso de extracción de aromáticos respecto al empleo del sulfolano, aunque las viscosidades que presentan las cuatro mezclas no impedirían por completo la transferencia de materia entre fases. Sin embargo, estas cuatro mezclas sí presentan una viscosidad más baja que el líquido iónico [4bmpy][BF<sub>4</sub>] y serían, por tanto, una mejor alternativa que éste para reemplazar al sulfolano.



## **Conclusiones generales y perspectivas**

### **7.1. Conclusiones generales**

El objetivo central de esta Tesis ha sido el estudio del empleo como disolventes de mezclas binarias de líquidos iónicos en la extracción de hidrocarburos aromáticos de alifáticos, ya que los líquidos iónicos de manera individual no suelen mostrar a la vez capacidades de extracción y selectividades superiores a las de los disolventes orgánicos convencionales.



Las conclusiones generales que pueden extraerse a partir de los resultados experimentales en relación con los objetivos concretos fijados al comienzo de la Tesis se pueden resumir en los siguientes cuatro epígrafes:

*a. Comportamiento de mezclas binarias de líquidos iónicos en la extracción de hidrocarburos aromáticos de alifáticos.*

El cálculo de las composiciones de las fases refinado y extracto en un sistema de extracción de aromáticos que emplee mezclas de líquidos iónicos como disolvente puede realizarse en una primera aproximación de acuerdo con un modelo-logarítmico lineal de solubilidad. En este modelo, las composiciones se estiman idealmente como el sumatorio del producto de los logaritmos neperianos de las solubilidades de los hidrocarburos en los líquidos iónicos puros por la concentración de cada líquido iónico en la mezcla. Se descarta, por consiguiente, la aparición de sinergias en las mezclas de líquidos iónicos que incrementen o disminuyan las solubilidades de los hidrocarburos con respecto a las ideales.

Por tanto, conocidas las solubilidades de los hidrocarburos en los líquidos iónicos puros se puede tener una idea de qué mezclas podrían presentar capacidades de extracción de aromáticos y selectividades por encima de las que posee el disolvente orgánico más utilizado actualmente en los procesos industriales de extracción, como es el sulfolano.

Los resultados obtenidos también muestran que mezclando líquidos iónicos con elevadas selectividades pero bajas capacidades de extracción con otros que presenten altas capacidades de extracción pero bajas selectividades puede alcanzarse un compromiso entre ambas propiedades extractivas con valores que superen a los del sulfolano.

*b. Selección de los líquidos iónicos susceptibles de ser utilizados en mezclas binarias para la extracción de aromáticos.*

Los resultados correspondientes al estudio del ELL de los sistemas {heptano + tolueno + líquido iónico puro} han permitido seleccionar algunos líquidos iónicos para la formación de mezclas binarias que puedan actuar como disolventes de extracción en la separación de tolueno y heptano.

Los líquidos iónicos [bpy][Tf<sub>2</sub>N], [2bmpy][Tf<sub>2</sub>N], [3bmpy][Tf<sub>2</sub>N], [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N], [bmim][Tf<sub>2</sub>N], [hmim][Tf<sub>2</sub>N] y [bdmim][Tf<sub>2</sub>N] han presentado elevadas capacidades de extracción del tolueno y bajos valores de selectividad, y viceversa para el [bpy][BF<sub>4</sub>], el [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] y el [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]. De entre todas las posibles combinaciones, se han seleccionado cuatro mezclas binarias para el estudio del ELL y de sus propiedades extractivas:

- {[bpy][BF<sub>4</sub>] + [bpy][Tf<sub>2</sub>N]}.
- {[bpy][BF<sub>4</sub>] + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N]}.
- {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>]}.
- {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]}.

*c. Extracción de aromáticos con mezclas binarias de líquido iónicos.*

Los primeros resultados para estas cuatro mezclas binarias revelan que existe una determinada composición (fracción molar,  $\Phi_1$ ) de cada mezcla en la que las capacidades de extracción del tolueno y las selectividades son superiores al sulfolano para una composición del alimento tolueno/heptano del 10,5% molar de tolueno. Dichas composiciones son las siguientes:

- {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)},  $\Phi_1 = 0,7$ .
- {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)},  $\Phi_1 = 0,7$ .
- {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (1) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (2)},  $\Phi_1 = 0,5$ .
- {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (1) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (2)},  $\Phi_1 = 0,3$ .

Conociendo los resultados del ELL y las propiedades extractivas de las mezclas de líquidos iónicos a la composición fijada se concluye que las mezclas {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} para  $\Phi_1 = 0,7$  y {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (1) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (2)} para  $\Phi_1 = 0,3$  serían las mejores alternativas por mostrar capacidades de extracción del tolueno y selectividades superiores a las del sulfolano en todo el intervalo de concentraciones. Sin embargo, atendiendo a las pequeñas diferencias que se aprecian entre el comportamiento del resto de mezclas y el del sulfolano se puede afirmar que todas las mezclas son sistemas aceptables para sustituir al disolvente de referencia.

Los valores de capacidad de extracción y selectividad también se compararon con los correspondientes al líquido iónico [4bmpy][BF<sub>4</sub>], uno de los más estudiados como posible alternativa al sulfolano. Este líquido iónico resulta ser mucho más selectivo que cualquiera de las mezclas estudiadas pero muestra capacidades de extracción similares a todas ellas.

*d. Densidad y viscosidad de las mezclas binarias de líquidos iónicos.*

Aunque la selectividad del líquido iónico [4bmpy][BF<sub>4</sub>] sea claramente mejor que la de las cuatro mezclas binarias seleccionadas, no lo es su densidad ni su viscosidad. Las cuatro mezclas de líquidos iónicos a la composición fijada muestran menores viscosidades que el [4bmpy][BF<sub>4</sub>] y mayores densidades que éste. Desde el punto de vista de estas propiedades físicas, cualquiera de las mezclas binarias de líquidos iónicos sería mucho mejor que el líquido iónico [4bmpy][BF<sub>4</sub>] para reemplazar al sulfolano.

El sulfolano, en cambio, es mucho menos viscoso que cualquiera de las mezclas estudiadas, por tanto, desde el punto de vista de esta propiedad física las cuatro mezclas de líquidos iónicos tendrían que ser descartadas pues dificultarían la transferencia de materia entre fases en relación al disolvente orgánico. Sin embargo, estos valores de viscosidad no son tan elevados como para impedir la transferencia de materia entre las fases. Además, las densidades de las cuatro mezclas binarias son superiores a las del sulfolano y proporcionarían al proceso de extracción mejores resultados de separación de fases.

A todos estos resultados habría que sumar otra serie de ventajas observadas a lo largo de esta memoria como es la inmiscibilidad de los líquidos iónicos y sus mezclas en la fase refinado, que supondría una reducción de etapas en el proceso de extracción, con el consiguiente ahorro en inmovilizado. Igualmente, la despreciable presión de vapor de los líquidos iónicos facilitaría la recuperación de los hidrocarburos de la fase extracto por operaciones tan sencillas como una destilación flash.

La mezcla {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (1) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (2)} es la que ha mostrado mejores valores de densidad y viscosidad en relación al sulfolano. Además, las propiedades extractivas para una composición de la mezcla  $\phi_1 = 0,3$  son superiores a

las de este disolvente orgánico. Por tanto, esta mezcla podría ser elegida como alternativa al sulfolano en el proceso de extracción de tolueno de sus mezclas con heptano.

Por otro lado, la densidad de la mezcla {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} para  $\Phi_1 = 0,7$  es también superior a la del sulfolano y su viscosidad es del orden de la que posee la mezcla {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (1) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (2)}. Dado que las propiedades extractivas de la mezcla {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} para una composición  $\Phi_1 = 0,7$  son también superiores a las del sulfolano, esta mezcla podría ser también válida para reemplazar a este disolvente orgánico.

## 7.2. Perspectivas

La investigación desarrollada en esta Tesis y las conclusiones obtenidas abre dos caminos con vistas a futuros proyectos de investigación. El primero de ellos se centraría en utilizar las mezclas binarias aquí seleccionadas para la extracción de otros pares de hidrocarburos aromático/alifático. De este modo, la determinación de la viabilidad de las mezclas binarias de líquidos iónicos se ampliaría a un barrido completo de hidrocarburos. En el caso de obtener resultados aceptables, el siguiente paso podría ser el estudio de la extracción líquido-líquido de toda la fracción BTEX contenida en una corriente real.

En segundo lugar, una vez establecido el comportamiento que poseen las mezclas binarias de líquidos iónicos en los procesos de extracción de aromáticos, podría ampliarse el campo de trabajo a otras posibles mezclas de líquidos iónicos.



---

## NOMENCLATURA

---

ELL, equilibrio líquido-líquido.

$f_1$ , factor de respuesta del heptano.

$f_2$ , factor de respuesta del tolueno.

$A_1$ , área correspondiente a la señal cromatográfica del heptano.

$A_2$ , área correspondiente a la señal cromatográfica del tolueno.

$w_1$ , fracción másica del heptano.

$w_2$ , fracción másica del tolueno.

$x_1^I$ , fracción molar del heptano en la fase orgánica.

$x_1^0$ , fracción molar del heptano en el alimento.

$x_1^{\text{II}}$ , fracción molar del heptano en la fase iónica.

$x_2^0$ , fracción molar del tolueno en el alimento.

$x_2^{\text{I}}$ , fracción molar del tolueno en la fase orgánica.

$x_2^{\text{II}}$ , fracción molar del heptano en la fase iónica.

$u(x)$ , desviación estándar máxima de las fracciones molares.

$m_0$ , moles totales del alimento.

$m_1$ , moles totales de la fase orgánica.

$m_2$ , moles totales de la fase iónica.

$D_1$ , coeficiente de reparto del heptano.

$D_2$ , coeficiente de reparto del tolueno.

$\alpha_{2,1}$ , selectividad.

$\Phi_i$ , fracción molar de líquido iónico  $i$  en una mezcla binaria.

$x_i^{\text{E}}$ , solubilidad de exceso del compuesto  $i$ .

$\mu_i^j$ , potencial químico del soluto  $i$  en el disolvente  $j$ .

$\mu_i^{0(j)}$ , potencial químico estándar del soluto  $i$  puro en el disolvente  $j$ .

$\gamma_i^j$ , coeficiente de actividad del compuesto  $i$  en el disolvente  $j$ .

$R$ , constante universal de los gases ideales ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).

$T$ , temperatura (K).

$w_3^{\text{II}}$ , fracción másica del líquido iónico en la fase iónica.

$w_{(3+4)}^{\text{II}}$ , fracción másica de la mezcla de líquidos iónicos en la fase iónica.

$w_1^{\text{I}}$ , fracción másica del heptano en la fase orgánica.

$a, b$ , parámetros de ajuste de la ecuación de Othmer–Tobias.

$R^2$ , coeficiente de correlación para el ajuste por la ecuación de Othmer–Tobias.

$\sigma$ , desviación estándar para el ajuste por la ecuación de Othmer–Tobias y la expansión polinomial de Redlich–Kister.

$\Delta g_{ij}/R$ , parámetro binario del modelo termodinámico NRTL.

$\alpha_{ij}$ , parámetro de no-aleatoriedad del modelo termodinámico NRTL.

$\sigma_x$ , error cuadrático medio del ajuste de los resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido al modelo termodinámico NRTL.

$k$ , número de rectas de reparto.

$\rho$ , densidad de la mezcla binaria de líquidos iónicos ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  o  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ).

$\rho_i$ , densidad del líquido iónico  $i$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  o  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ).

$W_i$ , peso molecular de los líquidos iónicos puros ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

$N$ , Número de Avogadro.

$V_{0,i}$ , volumen molecular del líquido iónico  $i$  a la temperatura y presión de referencia, 298,15 K y presión atmosférica ( $\text{m}^3\cdot\text{molecula}^{-1}$ ).

$P$ , presión (MPa).

$c$ ,  $d$  y  $e$ , constantes de la ecuación de Ye-Gardas.

$V^E$ , volumen de exceso ( $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

$Q$ , propiedad de exceso, en general, para la expansión polinomial de Redlich-Kister.

$A_i$ , parámetros de ajuste de la expansión polinomial de Redlich-Kister.

$\eta$ , viscosidad de la mezcla binaria de líquidos iónicos ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$  o  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )

$\eta_i$ , viscosidad del líquido iónico  $i$  ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$  o  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ).

$\Delta\eta$ , viscosidad de exceso de la mezcla binaria de líquidos iónicos ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$  o  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ).





---

## BIBLIOGRAFÍA

---

- [1] U. S. Department of Energy, Energy and Environmental Profile of the U. S. Chemical Industry. Chapter 4: The BTX Chain: Benzene, Toluene, Xylene. *Energetics Incorporated*, May **2000**, 105–140.
- [2] Netzer, D.; Ghalayini, O. J. Improve benzene production from refinery sources. *Hydrocarbon Processing*, April **2002**, 71–78.
- [3] Medeiros, J. L.; Araújo, O. Q. F.; Gaspar, A. B.; Silva, M. A. P.; Britto, J. M. A Kinetic Model for the first Stage of PYGAS Upgrading. *Braz. J. Chem. Eng.* **2007**, *24*, 119–133.
- [4] Franck, H. G.; Stadelhofer, J. W. Industrial Aromatic Chemistry. Chapter 4: Production of benzene, toluene and xylenes. *Springer-Verlag*, Berlín **1988**.

- [5] Sweeney, W. A.; Bryan, P. F. *Encyclopedia of Separation Technology, A Kirk-Othmer Encyclopedia*, ed. A. Seidel, John Wiley and Sons, Hoboken **2007**.
- [6] Netzer, D. Reduce Benzene While Elevating Octane And Co-Producing Petrochemicals. *National Petrochemicals & Refineries Association*. Annual Meeting AM-07-49, 18-20th March **2007**.
- [7] Meindersma, G. W.; Hansmeier, A. R.; de Haan, A. B. Ionic Liquids for Aromatics Extraction. Present Status and Future Outlook. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 7530-7540.
- [8] Meindersma, G. W.; Podt, A. J. G.; de Haan, A. B. Selection of ionic liquids for the extraction of aromatic hydrocarbons from aromatic/aliphatic mixtures. *Fuel Process. Technol.* **2005**, *87*, 59-70.
- [9] Frank, T. C.; Dahuron, L.; Holden, B. S.; Prince, W. D.; Seiber, A. F.; Wilson, L. C. Section 15: Liquid-liquid extraction and other liquid-liquid operations and equipment. In: *Perry's Chemical Engineering Handbook*, 8<sup>a</sup> ed.; The McGraw Hill Companies, Inc: E.E.U.U. **2008**.
- [10] De Fré, R. M.; Verhoeve, L. A. Phase equilibria in systems composed of an aliphatic and an aromatic hydrocarbon and sulfolane. *J. Appl. Chem. Biotechnol.* **1976**, *26* (9), 469-487.
- [11] Yorulmaz, Y.; Karpuzcu, F. Sulfolane versus diethylene glycol in recovery of aromatics. *Chem. Eng. Res. Des.* **1985**, *63* (3), 184-190.
- [12] Krishna, R.; Goswami, A. N.; Nanoti, S. M.; Rawat, B. S.; Khanna, M. K.; Dobhal, J. Extraction of aromatics from 63-69 °C naphtha fraction for food-grade hexane production using sulfolane and NMP as solvents. *Indian J. Technol.* **1987**, *25* (12), 602-606.
- [13] Lee, S.; Kim, H. Liquid-Liquid Equilibria for the Ternary Systems Sulfolane + Octane + Benzene, Sulfolane + Octane + Toluene and Sulfolane + Octane + p-Xylene. *J. Chem. Eng. Data* **1995**, *40* (2), 499-503.
- [14] Al-Sahhaf, T. A.; Kapetanovic, E. Measurement and prediction of phase equilibria in the extraction of aromatics from naphtha reformat by tetraethylene glycol. *Fluid Phase Equilib.* **1996**, *118* (2), 271-285.
- [15] Wang, W.; Gou, Z.; Zhu, S. Liquid-Liquid Equilibria for Aromatics Extraction Systems with Tetraethylene Glycol. *J. Chem. Eng. Data* **1998**, *43* (1), 81-83.

- [16] Cincotti, A.; Murru, M.; Cao, G.; Marongiu, B.; Masia, F.; Sannia, M. Liquid–Liquid Equilibria of Hydrocarbons with N-Formylmorpholine. *J. Chem. Eng. Data* **1999**, *44* (3), 480–483.
- [17] Chen, J.; Duan, L.-P.; Mi, J.-G.; Fei, W.-Y.; Li, Z.-C. Liquid–liquid equilibria of multi-component systems including n-hexane, n-octane, benzene, toluene, xylene and sulfolane at 298.15 K and atmospheric pressure. *Fluid Phase Equilib.* **2000**, *173*, 109–119.
- [18] Chen, J.; Li, Z.; Duan, L. Liquid–Liquid Equilibria of Ternary and Quaternary Systems Including Cyclohexane, 1-Heptene, Benzene, Toluene, and Sulfolane at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **2000**, *45* (4), 689–692.
- [19] Choi, Y. J.; Cho, K. W.; Cho, B. W.; Yeo, Y. K. Optimization of the Sulfolane Extraction Plant Based on Modeling and Simulation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41* (22), 5504–5509.
- [20] Ali, S. H.; Lababidi, H. M. S.; Merchant, S. Q.; Fahim, M. A. Extraction of aromatics from naphtha reformat using propylene carbonate. *Fluid Phase Equilib.* **2003**, *214* (1), 25–38.
- [21] Al-Jimaz, A. S.; Fandary, M. S.; Alkhaldi, K. H. A. E.; Al-Kandary, J. A.; Fahim, M. A. Extraction of Aromatics from Middle Distillate Using N-Methyl-2-pyrrolidone: Experiment, Modeling, and Optimization. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46* (17), 5686–5696.
- [22] Chen, D. C.; Ye, H. Q.; Wu, H. Measurement and Correlation of Liquid–Liquid Equilibria of Methylcyclohexane + Toluene + N-Formylmorpholine at (293, 303, 313, and 323) K. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52* (4), 1297–1301.
- [23] Lin, W.-C.; Tsai, T.-H.; Lin, T.-Y.; Yang, C.-H. Influence of the Temperature on the Liquid–Liquid Equilibria of Heptane + Toluene + Sulfolane and Heptane + m-Xylene + Sulfolane. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53* (3), 760–764.
- [24] Mahmoudi, J.; Lotfollahi, M. N. (Liquid + liquid) equilibria of (sulfolane + benzene + n-hexane), (N-formylmorpholine + benzene + n-hexane), and (sulfolane + N-formylmorpholine + benzene + n-hexane) at temperatures ranging from (298.15 to 318.15) K: Experimental results and correlation. *J. Chem. Thermodyn.* **2010**, *42* (4), 466–471.
- [25] UOP, Sulfolane<sup>TM</sup> Process en <http://www.uop.com/>, **2008**.

- [26] Schneider, D. F. Avoid sulfolane regeneration problems. *Chem. Eng. Prog.* **2004**, *100* (7), 29–34.
- [27] Weissmehl, K.; Arpe, H. J. Industrial Organic Chemistry, 4<sup>a</sup> ed., Wiley–VCH, **2003**.
- [28] Mantz R. A.; Trulove, P. C. Viscosity and density of ionic liquids. In: Wasserscheid, P.; Welton, T. Editors, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley–VCH Verlag GmbH & Co., Germany, **2002**.
- [29] Wilkes, J. S. Properties of ionic liquid solvents for catalysis. *J. Mol. Catal.* **2004**, *214*, 11–17.
- [30] Ferreira, A. R.; Freire, M. G.; Ribeiro, J. C.; Lopes, F. M.; Crespo, J. G.; Coutinho, J. A. P. An Overview of the Liquid–Liquid Equilibria of (Ionic Liquid + Hydrocarbon) Binary Systems and Their Modeling by the Conductor–like Screening Model for Real Solvents. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 5279–5294.
- [31] Huddleston, J. G.; Willauer, H. D.; Swatloski, R. P.; Visser, A. E.; Rogers, R. D. Room temperature ionic liquids as novel media for ‘clean’ liquid–liquid extraction. *Chem. Commun.* **1998**, *16*, 1765–1766.
- [32] Meindersma, G. W.; de Haan, A. B. Conceptual process design for aromatic/aliphatic separation with ionic liquids. *Chem. Eng. Res. Des.* **2008**, *86*, 745–752.
- [33] Selvan, M. S.; McKinley, M. D.; Dubois, R. H.; Atwood, J. L. Liquid–Liquid Equilibria for Toluene + Heptane + 1–Ethyl–3–methylimidazolium Triiodide and Toluene + Heptane + 1–Butyl–3–methylimidazolium Triiodide. *J. Chem. Eng. Data* **2000**, *45*, 841–845.
- [34] Letcher, T. M.; Deenadayalu, N. Ternary Liquid–Liquid Equilibria for Mixtures of 1–Methyl–3–octyl–imidazolium Chloride + Benzene + an Alkane at T = 298.2 K and 1 atm. *J. Chem. Thermodyn.* **2003**, *35*, 67–76.
- [35] Letcher, T. M.; Reddy, P. Ternary (Liquid + Liquid) Equilibria for Mixtures of 1–Hexyl–3–methylimidazolium (Tetrafluoroborate or Hexafluorophosphate) + Benzene + an Alkane at T = 298.2 K and p = 0.1 MPa. *J. Chem. Thermodyn.* **2005**, *37*, 415–421.
- [36] Freire, M. G.; Neves, C. M. S. S.; Marrucho, I. M.; Coutinho, J. A. P.; Fernandes, A. M. Hydrolysis of Tetrafluoroborate and Hexafluorophosphate Counter Ions in Imidazolium–Based Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (11), 3744–3749.

- [37] Meindersma, G. W.; Podt, A. J. G.; de Haan, A. B. Ternary Liquid–Liquid Equilibria for Mixtures of Toluene + n-Heptane + an Ionic Liquid. *Fluid Phase Equilib.* **2006**, *247*, 158–168.
- [38] Meindersma, G. W.; Podt, A. J. G.; de Haan, A. B. Ternary Liquid–Liquid Equilibria for Mixtures of an Aromatic + an Aliphatic Hydrocarbon + 4-Methyl-N-butylpyridinium Tetrafluoroborate. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 1814–1819.
- [39] Deenadayalu, N.; Ngcongco, K. C.; Letcher, T. M.; Ramjugernath, D. Liquid–Liquid Equilibria for Ternary Mixtures (an Ionic Liquid + Benzene + Heptane or Hexadecane) at T = 298.2 K and Atmospheric Pressure. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 988–991.
- [40] Domanska, U.; Pobudkowska, A.; Zolek–Tryznowska, Z. Effect of an Ionic Liquid (IL) Cation on the Ternary System (IL + p-Xylene + Hexane) at T = 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 2345–2349.
- [41] Domanska, U.; Pobudkowska, A.; Królikowski, M. Separation of Aromatic Hydrocarbons from Alkanes using Ammonium Ionic Liquid C<sub>2</sub>NTf<sub>2</sub> at T = 298.15 K. *Fluid Phase Equilib.* **2007**, *259*, 173–179.
- [42] Arce, A.; Earle, M. J.; Rodríguez, H.; Seddon, K. R. Separation of Aromatic Hydrocarbons from Alkanes using the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide. *Green Chem.* **2007**, *9*, 70–74.
- [43] Arce, A.; Earle, M. J.; Rodríguez, H.; Seddon, K. R. Separation of Benzene and Hexane by Solvent Extraction with 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide Ionic Liquids: Effect of the Alkyl-Substituent Length. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4732–4736.
- [44] Arce, A.; Earle, M. J.; Rodríguez, H.; Seddon, K. R.; Soto, A. 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide as Solvent for the Separation of Aromatic and Aliphatic Hydrocarbons by Liquid Extraction – Extension to C<sub>7</sub>– and C<sub>8</sub>–Fractions. *Green Chem.* **2008**, *10*, 1294–1300.
- [45] Abu-Eishah, S. I.; Dowaidar, A. M. Liquid–Liquid Equilibrium of Ternary Systems of Cyclohexane + (Benzene, + Toluene, + Ethylbenzene, or + o-Xylene) + 4-Methyl-N-butyl Pyridinium Tetrafluoroborate Ionic Liquid at 303.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 1708–1712.

- [46] Wang, R.; Wang, J.; Meng, H.; Li, C.; Wang, Z. Liquid–Liquid Equilibria for Benzene + Cyclohexane + 1-Methyl-3-methylimidazolium Dimethylphosphate or + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Diethylphosphate. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 1159–1162.
- [47] Wang, R.; Wang, J.; Meng, H.; Li, C.; Wang, Z. Ternary Liquid–Liquid Equilibria Measurement for Benzene + Cyclohexane + N-Methylimidazole, or N-Ethylimidazole, or N-Methylimidazolium Dibutylphosphate at 298.2 K and Atmospheric Pressure. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 2170–2174.
- [48] Maduro, R. M.; Aznar, M. Liquid–liquid Equilibrium of Ternary Systems 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate + Aromatic + Aliphatic. *Fluid Phase Equilib.* **2008**, *265*, 129–138.
- [49] Arce, A.; Early, M. J.; Rodríguez, H.; Seddon, K. R.; Soto, A. Bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide Ionic Liquids as Solvents for the Extraction of Aromatic Hydrocarbons from their Mixtures with Alkanes: Effect of the Nature of the Cation. *Green Chem.* **2009**, *11*, 365–372.
- [50] Pereiro, A. B.; Rodríguez, A. Application of the Ionic Liquid Ammoeng 102 for Aromatic/aliphatic Hydrocarbon Separation. *J. Chem. Thermodyn.* **2009**, *41*, 951–956.
- [51] González, E. J.; Calvar, N.; González, B.; Domínguez, A. (Liquid + liquid) Equilibria for Ternary Mixtures of (Alkane + Benzene + [EMpy][ESO<sub>4</sub>]) at Several Temperatures and Atmospheric Pressure. *J. Chem. Thermodyn.* **2009**, *41*, 1215–1221.
- [52] García, J.; Fernández, A.; Torrecilla, J. S.; Oliet, M.; Rodríguez, F. Liquid–Liquid Equilibria for {Hexane + Benzene + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate} at (298.2, 313.2 and 328.2) K. *Fluid Phase Equilib.* **2009**, *282*, 117–120.
- [53] García, J.; Fernández, A.; Torrecilla, J. S.; Oliet, M.; Rodríguez, F. Ternary Liquid–liquid Equilibria Measurement for Hexane and Benzene with the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Methylsulfate at T = (298.2, 313.2, and 328.2) K. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 258–261.
- [54] González, E. J.; Calvar, N.; Gómez, E.; Domínguez, A. Separation of Benzene from Alkanes using 1-Ethyl-3-methylpyridinium Ethylsulfate Ionic Liquid at Several Temperatures and Atmospheric Pressure: Effect of the Size of the Aliphatic Hydrocarbons. *J. Chem. Thermodyn.* **2010**, *42*, 104–109.

- [55] González, E. J.; Calvar, N.; González, B.; Domínguez, A. Measurement and Correlation of Liquid–Liquid Equilibria for Ternary Systems {Cyclooctane + Aromatic hydrocarbon + 1-Ethyl-3-methylpyridinium Ethylsulfate} at  $T = 298.15$  K and atmospheric pressure. *Fluid Phase Equilib.* **2010**, *291*, 59–65.
- [56] González, E. J.; Calvar, N.; González, B.; Domínguez, A. Liquid–Liquid Equilibrium for Ternary Mixtures of Hexane + Aromatic Compounds + [EMpy][ESO<sub>4</sub>] at  $T = 298.15$  K. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 633–638.
- [57] González, E. J.; Calvar, N.; González, B.; Domínguez, A. Separation of Toluene from Alkanes using 1-Ethyl-3-methylpyridinium Ethylsulfate Ionic Liquid at  $T = 298.15$  K and Atmospheric Pressure. *J. Chem. Thermodyn.* **2010**, *42*, 752–757.
- [58] González E. J.; González, B.; Calvar, N.; Domínguez, A. Application of [EMpy][ESO<sub>4</sub>] ionic liquid as solvent for the liquid extraction of xylenes from hexane. *Fluid Phase Equilib.* **2010**, *295*, 249–254.
- [59] González E. J.; Calvar, N.; González, B.; Domínguez, A. Measurement and correlation of liquid–liquid equilibria for ternary systems {cyclooctane + aromatic hydrocarbon + 1-ethyl-3-methylpyridinium ethylsulfate} at  $T = 298.15$  K atmospheric pressure. *Fluid Phase Equilib.* **2010**, *291*, 59–65.
- [60] Hansmeier, A. R.; Jongmans, M.; Meindersma, G. W.; de Haan, A. B. LLE Data for the Ionic Liquid 3-Methyl-N-butylpyridinium Dicyanamide with Several Aromatic and Aliphatic Hydrocarbons. *J. Chem. Thermodyn.* **2010**, *42*, 484–490.
- [61] García, J.; García, S.; Torrecilla, J. S.; Oliet, M.; Rodríguez, F. Liquid–Liquid Equilibria for the Ternary Systems {Heptane + Toluene + N-Butylpyridinium Tetrafluoroborate or N-Hexylpyridinium Tetrafluoroborate} at  $T = 313.2$  K. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 2862–2865.
- [62] García, J.; García, S.; Torrecilla, J. S.; Oliet, M.; Rodríguez, F. Separation of Toluene and Heptane by Liquid–Liquid Extraction using z-Methyl-N-butylpyridinium Tetrafluoroborate isomers ( $z = 2, 3$ , or  $4$ ) at  $T = 313.2$  K. *J. Chem. Thermodyn.* **2010**, *42*, 1004–1008.
- [63] Gómez, E.; Domínguez, I.; Calvar, N.; Domínguez, A. Separation of benzene from alkanes by solvent extraction with 1-ethylpyridinium ethylsulfate ionic liquid. *J. Chem. Thermodyn.* **2010**, *42*, 1234–1239.



- [64] García, J.; García, S.; Torrecilla, J. S.; Rodríguez, F. Solvent Extraction of Toluene from Heptane with the Ionic Liquids *N*-Ethylpyridinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and *z*-Methyl-*N*-ethylpyridinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ( $z = 2, 3$  or  $4$ ) at  $T = 313.2$  K. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 4937–4942.
- [65] García, J.; García, S.; Torrecilla, J. S.; Rodríguez, F. *N*-Butylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids as solvents for the liquid–liquid extraction of aromatics from their mixtures with alkanes: isomeric effect of the cation. *Fluid Phase Equilib.* **2010**, *301*, 62–66.
- [66] García, S.; Larriba, M.; García, J.; Torrecilla, J. S.; Rodríguez, F. Liquid–Liquid Extraction of Toluene from Heptane Using 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 113–118.
- [67] González E. J.; Calvar, N.; Domínguez, I.; Domínguez, A. Extraction of toluene from aliphatic compounds using an ionic liquid as solvent: Influence of the alkane on the (liquid + liquid) equilibrium. *J. Chem. Thermodyn.* **2011**, *43*, 562–568.
- [68] Domínguez, I.; Calvar, N.; Gómez, E.; Domínguez, A. Separation of toluene from cyclic hydrocarbons using 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate ionic liquid at  $T = 298.15$  K and atmospheric pressure. *J. Chem. Thermodyn.* **2011**, *43*, 705–710.
- [69] González, E. J.; Calvar, N.; Domínguez, I.; Domínguez, A. (Liquid + liquid) equilibrium data for the ternary systems (cycloalkane + ethylbenzene + 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate) at  $T = 298.15$  K and atmospheric pressure. *J. Chem. Thermodyn.* **2011**, *43*, 725–730.
- [70] García, S.; Larriba, M.; García, J.; Torrecilla, J. S.; Rodríguez, F. (Liquid + liquid) equilibrium for the ternary systems {heptane + toluene + 1-allyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide} and {heptane + toluene + 1-methyl-3-propylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide} ionic liquids. *J. Chem. Thermodyn.* **2011**, *43*, 1641–1645.
- [71] García, S.; García, J.; Larriba, M.; Torrecilla, J. S.; Rodríguez, F. Sulfonate-based Ionic Liquids in the Liquid–Liquid Extraction of Aromatic Hydrocarbons, *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56* (7), 3188–3193.

- [72] García, S.; Larriba, M.; García, J.; Torrecilla, J. S.; Rodríguez, F. 1-Alkyl-2,3-dimethylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Ionic Liquids for the Liquid-Liquid Extraction of Toluene from Heptane. *J. Chem. Eng. Data.* **2011**, *56* (8), 3468–3478.
- [73] García, S.; Larriba, M.; García, J.; Torrecilla, J. S.; Rodríguez, F. Alkylsulfate-based Ionic Liquids in the Liquid-Liquid Extraction of aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, *45*, 68–74.
- [74] González E. J.; Calvar, N.; Gómez, E.; Domínguez, A. Application of [EMim][ESO<sub>4</sub>] ionic liquid as solvent in the extraction of toluene from cycloalkanes: Study of liquid-liquid equilibria at T = 298.15 K. *Fluid Phase Equilib.* **2011**, *303*, 174–179.
- [75] González E. J.; González, B.; Calvar, N.; Domínguez, A. Study of [EMim][ESO<sub>4</sub>] ionic liquid as solvent in the liquid-liquid extraction of xylenes from their mixtures with hexane. *Fluid Phase Equilib.* **2011**, *305*, 227–232.
- [76] Calvar, N.; Domínguez, I.; Gómez, E.; Domínguez, A. Separation of Binary Mixtures Aromatic + Aliphatic using Ionic Liquids: Influence of the Structure of the Ionic Liquid, Aromatic and Aliphatic. *Chem. Eng. J.* **2011**, *175*, 213–221.
- [77] Tseng, M.; Liang, Y.; Chung, Y. Synthesis of Fused Tetrahydro- $\beta$ -carbolinequinoxalinones in 1-*n*-Butyl-2,3-dimethylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([badmin][Tf<sub>2</sub>N]) and 1-*n*-Butyl-2,3-dimethylimidazolium Perfluorobutylsulfonate ([badmin][PFBuSO<sub>3</sub>]) Ionic Liquids. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 6131–6136.
- [78] Fletcher, K. A.; Baker, S. N.; Baker, G. A.; Pandey, S. Probing solute and solvent interactions within binary ionic liquid mixtures. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1706–1712.
- [79] Sørensen, J. M.; Magnussen, T.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A. Liquid-liquid equilibrium data: Their retrieval, correlation and prediction. Part I: Retrieval. *Fluid Phase Equilib.* **1979**, *2*, 297–309.
- [80] Yalkowsky, S. H.; Roseman, T. J. Chapter 3: Solubilization of drugs by cosolvents, in: Yalkowsky, S.H. (Ed.), *Techniques of Solubilization of Drugs*, Dekker, New York, **1981**.
- [81] Lorimer, J. W. Thermodynamics of solubility in mixed solvents systems. *Pure & Appl. Chem.* **1993**, *65*, 183–191.

- [82] Gude, M. T.; Meuwissen, H. H. J.; van der Wielen, L. A. M.; Luyben, K. C. A. M. Partition Coefficients and Solubilities of  $\alpha$ -Amino Acids in Aqueous 1-Butanol Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 4700–4712.
- [83] Abildskov, J.; Gani, R.; Rasmussen, P.; O'Connell, J. P. Analysis of infinite dilution activity coefficients of solutes in hydrocarbons from UNIFAC. *Fluid Phase Equilib.* **2001**, *181*, 163–186.
- [84] Miyano, Y.; Nakanishi, K. Solubilities of isobutene in methanol + benzene, methanol + cyclohexane and benzene + cyclohexane mixed solvent solutions at 298 K and 27–102 kPa. *Fluid Phase Equilib.* **2003**, *203*, 131–142.
- [85] Ruckenstein, E.; Shulgin, I. Solubility of drugs in aqueous solutions. Part 1. Ideal mixed solvent approximation. *Int. J. Pharm.* **2003**, *258*, 193–201.
- [86] Maitra, A.; Bagchi, S. Study of solute–solvent and solvent–solvent interactions in pure and mixed binary solvents. *J. Mol. Liq.* **2008**, *137*, 131–137.
- [87] Hong, C.; Shuo, C.; Xie, Q.; Yazhi, Z.; Huimin, Z. Solubility and sorption of petroleum hydrocarbons in water and cosolvent systems. *J. Environ. Sci.* **2008**, *20*, 1177–1182.
- [88] Lababidi, H. M. S.; Ali, H. A.; Fahim, M. A. Optimization of aromatics extraction of naphta reformat by propylene carbonate/diethylene mixed solvent. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 5086–5097.
- [89] Crosthwaite, J. M.; Muldoon, M. J.; Dixon, J. K.; Anderson, J. L., Brennecke, J. F. Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids. *J. Chem. Thermodyn.* **2005**, *37*, 559–568.
- [90] Freire, M. G.; Neves, C. M. S. S.; Marrucho, I. M.; Coutinho, J. A. P.; Fernandes, A. M. Hydrolysis of Tetrafluoroborate and Hexafluorophosphate Counter Ions in Imidazolium–Based Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 3744–3749.
- [91] Widegren, J. A.; Laesecke A.; Magee J. W. The Effect of Dissolved Water on the Viscosities of Hydrophobic Room–Temperature Ionic Liquids. *Chem. Commun.* **2005**, 1610–1612.
- [92] Blahut, A.; Sobota, M.; Dohnal, V.; Vrbka, P. Activity coefficients at infinite dilution of organic solutes in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate. *Fluid Phase Equilib.* **2010**, *299*, 198–206.

- [93] Othmer, D. F.; Tobias, P. E. Toluene and Acetaldehyde Systems, Tie Line Correlation, Partial Pressures of Ternary Liquid Systems and the Prediction of Tie Lines. *Ind. Eng. Chem.* **1942**, *34*, 693–696.
- [94] Renon, H.; Prausnitz, J. M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE J.* **1968**, *14*, 135–144.
- [95] Simoni, L. D.; Lin, Y.; Brennecke, J. F.; Stadtherr, M. A. Modeling Liquid–Liquid Equilibrium of Ionic Liquid Systems with NRTL, Electrolyte–NRTL, and UNIQUAC. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 256–272.
- [96] Britt, H. I.; Luecke, R. H. The Estimation of Parameters in Nonlinear, Implicit Models. *Technometrics* **1973**, *15*, 233–238.
- [97] Lachwa, J.; Szydłowski, J.; Makowska, A.; Seddon, K. R.; Esperança, J. M. S. S.; Guedes, H. J. R.; Rebelo, L. P. N. Changing from an unusual high-temperature demixing to a UCST-type in mixtures of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide and arenes. *Green Chem.* **2006**, *8*, 262–267.
- [98] Lee, J.-M.; Ruckes, S.; Prausnitz, J. M. Solvent Polarities and Kamlet–Taft Parameters for Ionic Liquids Containing a Pyridinium Cation. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 1473–1476.
- [99] Canongia-Lopes, J. N.; Cordeiro, T. C.; Esperança, J.; Guedes, H. J. R.; Huq, S.; Rebelo, L. P. N.; Seddon, K. R. Deviations from Ideality in Mixtures of Two Ionic Liquids Containing a Common Ion. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3519–3525.
- [100] Navia, P.; Troncoso, J.; Romani, L. Excess Magnitudes for Ionic Liquid Binary Mixtures with a Common Ion. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 1369–1374.
- [101] Navia, P.; Troncoso, J.; Romani, L. Viscosities for Ionic Liquid Binary Mixtures with a Common Ion. *J. Solution Chem* **2008**, *37*, 677–688.
- [102] Kelayeh, S. A.; Jalili, A. H.; Ghotbi, C.; Hosseini-Jenab, M.; Taghikhani, V. Densities, Viscosities, and Surface Tensions of Aqueous Mixtures of Sulfolane + Triethanolamine and Sulfolane + Diisopropanolamine. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, DOI: 10.1021/je200124h.
- [103] Fredlake, C. P.; Crosthwaite, J. M.; Hert, D. G.; Aki, S. N. V. K.; Brennecke, J. F. Thermophysical Properties of Imidazolium–Based Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 954–964.

- [104] Fröba, A. P.; Kremer, H.; Leipertz, A. Density, Refractive Index, Interfacial Tension, and Viscosity of Ionic Liquids [EMIM][EtSO<sub>4</sub>], [EMIM][NTf<sub>2</sub>], [EMIM][N(CN)<sub>2</sub>], and [OMA][NTf<sub>2</sub>] in Dependence on Temperature at Atmospheric Pressure. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 12420–12430.
- [105] Hasse, B.; Lehmann, J.; Assenbaum, D.; Wasserscheid, P.; Leipertz, A.; Fröba, A. P. Viscosity, Interfacial Tension, Density, and Refractive Index of Ionic Liquids [EMIM][MeSO<sub>3</sub>], [EMIM][MeOHPO<sub>2</sub>], [EMIM][OcSO<sub>4</sub>], and [BBIM][NTf<sub>2</sub>] in Dependence on Temperature at Atmospheric Pressure. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 2576–2583.
- [106] Ye, C.; Shreeve, J. M. Rapid and Accurate Estimation of Densities of Room–Temperature Ionic Liquids and Salts. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 1456–1461.
- [107] Gardas, R. L.; Coutinho, J. A. P. Extension of the Ye and Shreeve Group Contribution Method for Density Estimation of Ionic Liquids in a Wide Range of Temperatures and Pressures. *Fluid Phase Equilib.* **2008**, *263*, 26–32.
- [108] Redlich, O.; Kister, A. T. Thermodynamics of Non Electrolyte Solutions. Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions. *Ind. Eng. Chem.* **1948**, *40*, 345–348.
- [109] Gómez, E.; González, B.; Calvar, N.; Tojo, E.; Domínguez, A. Physical Properties of Pure 1–Ethyl–3–methylimidazolium Ethylsulfate and Its Binary Mixtures with Ethanol and Water at Several Temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 2096–2102.
- [110] Rodríguez, H.; Brennecke, J. F. Temperature and Composition Dependence of the Density and Viscosity of Binary Mixtures of Water + Ionic Liquid. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 2145–2155.
- [111] Tokuda, H.; Tsuzuki, S.; Susan, M. A. B. H.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. How Ionic Are Room–Temperature Ionic Liquids? An Indicator of the Physicochemical Properties. *J. Phys. Chem B* **2006**, *110*, 19593–19600.
- [112] Oliveira, F. S.; Freire, M. G.; Carvalho, P. J.; Coutinho, J. A. P.; Canongia Lopes, J. N.; Rebelo, L. P. N.; Marrucho, I. M. Structural and Positional Isomerism Influence in the Physical Properties of Pyridinium NTf<sub>2</sub>–Based Ionic Liquids: Pure and Water–Saturated Mixtures. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 4514–4520.

- 
- [113] Fernández, A.; García, J.; Torrecilla, J. S.; Oliet, M.; Rodríguez, F. Volumetric, Transport and Surface Properties of [bmim][MeSO<sub>4</sub>] and [emim][EtSO<sub>4</sub>] Ionic Liquids As a Function of Temperature. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 1518–1522.
- [114] Mokhtarani, B.; Sharifi, A.; Mortaheb, H. R.; Mirzaei, M.; Mafi, M.; Sadeghian, F. Density and Viscosity of Pyridinium-based Ionic Liquids and Their Binary Mixtures with Water at Several Temperatures. *J. Chem. Thermodyn.* **2009**, *41*, 323–329.
- [115] Bonhôte, P.; Dias, A. P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168–1178.
- [116] Grunberg, L.; Nissan, A. H. Mixture Law for Viscosity. *Nature* **1949**, *164*, 799–800.
- [117] González, E. J.; González, B.; Calvar, N.; Domínguez, A. Physical Properties of Binary Mixtures of the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethyl Sulfate with Several Alcohols at T = (298.15, 313.15, and 328.15) K and Atmospheric Pressure. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 1641–1648.
- [118] Sánchez, L. G.; Espel, J. R.; Onink, F.; Meindersma, G. W.; de Haan, A. B. Density, Viscosity, and Surface Tension of Synthesis Grade Imidazolium, Pyridinium, and Pyrrolidinium Based Room Temperature Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 2803–2812.



## **Datos del equilibrio líquido–líquido (ELL)**





**Tabla 1.** Datos del ELL en fracciones molares ( $x$ ), coeficiente de reparto ( $D_i$ ) y selectividad ( $\alpha_{2,1}$ ) del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + sulfolano (3)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9). El análisis de la composición de las fases se realizó por  $^1\text{H}$ -RMN.

Fase orgánica (refinado)			Fase sulfolano (extracto)			$D_1$	$D_2$	$\alpha_{2,1}$
$x_1^I$	$x_2^I$	$x_3^I$	$x_1^{II}$	$x_2^{II}$	$x_3^{II}$			
0,9188	0,0783	0,0028	0,0120	0,0352	0,9528	0,014	0,450	34,3

Desviación estándar ( $u$ ) máxima:  $u(x) = 0,0032$ .

**Tabla 2.** Datos del ELL en fracciones molares ( $x$ ), coeficientes de reparto ( $D_i$ ) y selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][PF<sub>6</sub>] (3) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9). El análisis de la composición de las fases se realizó por GC (letra recta) y  $^1\text{H}$ -RMN (letra cursiva).

[bmim][PF <sub>6</sub> ] en el disolvente	Fase orgánica (refinado)		Fase iónica (extracto)				$D_1$	$D_2$	$\alpha_{2,1}$
$\phi_3$	$x_1^I$	$x_2^I$	$x_1^{II}$	$x_2^{II}$	$x_3^{II}$	$x_4^{II}$			
0,00	0,9457	0,0543	0,0515	0,0570	0,0000	0,8915	0,054	1,049	19,3
	0,9461	0,0539	0,0494	0,0527	0,0000	0,8979	0,052	0,977	18,7
0,20	0,9439	0,0561	0,0428	0,0533	0,1778	0,7261	0,045	0,950	21,0
	0,9461	0,0539	0,0400	0,0481	0,1794	0,7325	0,042	0,892	21,1
0,40	0,9396	0,0604	0,0322	0,0503	0,3650	0,5524	0,034	0,833	24,3
	0,9382	0,0618	0,0297	0,0462	0,3677	0,5564	0,032	0,748	23,6
0,60	0,9349	0,0651	0,0243	0,0464	0,5550	0,3743	0,026	0,712	27,4
	0,9375	0,0625	0,0219	0,0423	0,5589	0,3769	0,023	0,677	29,0
0,80	0,9301	0,0699	0,0158	0,0413	0,7557	0,1872	0,017	0,591	34,8
	0,9325	0,0675	0,0150	0,0408	0,7568	0,1874	0,016	0,605	37,7
1,00	0,9250	0,0750	0,0094	0,0336	0,9570	0,0000	0,010	0,448	44,0
	0,9250	0,0750	0,0104	0,0338	0,9558	0,0000	0,011	0,451	40,2

Desviación estándar ( $u$ ) máxima:  $u(x) = 0,0028$  para  $^1\text{H}$ -RMN;  $u(x^I) = 0,0003$ ,  $u(x_1^{II}) = 0,0011$  y  $u(x_2^{II}) = 0,0018$  para GC.

**Tabla 3.** Datos del ELL en fracciones molares ( $x$ ), coeficientes de reparto ( $D$ ) y selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][PF<sub>6</sub>] (3) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9). El análisis de la composición de las fases se realizó por GC (letra recta) y <sup>1</sup>H-RMN (letra cursiva).

[bmim][PF <sub>6</sub> ] en el disolvente	Fase orgánica (refinado)		Fase iónica (extracto)				$D_1$	$D_2$	$\alpha_{2,1}$
	$x_1^I$	$x_2^I$	$x_1^{II}$	$x_2^{II}$	$x_3^{II}$	$x_4^{II}$			
0,00	0,9359	0,0641	0,0242	0,0476	0,0000	0,9282	0,026	0,743	28,8
	0,9359	0,0641	0,0255	0,0478	0,0000	0,9267	0,027	0,745	27,4
0,20	0,9353	0,0647	0,0231	0,0465	0,1867	0,7438	0,025	0,719	29,2
	0,9340	0,0660	0,0209	0,0417	0,1877	0,7496	0,022	0,632	28,3
0,40	0,9334	0,0666	0,0201	0,0446	0,3730	0,5624	0,021	0,670	31,1
	0,9359	0,0641	0,0232	0,0410	0,3736	0,5622	0,025	0,639	25,8
0,60	0,9304	0,0696	0,0166	0,0417	0,5613	0,3804	0,018	0,599	33,6
	0,9336	0,0664	0,0171	0,0384	0,5647	0,3798	0,018	0,579	31,6
0,80	0,9285	0,0715	0,0131	0,0395	0,7599	0,1875	0,014	0,533	39,1
	0,9308	0,0692	0,0132	0,0393	0,7595	0,1880	0,010	0,568	40,2
1,00	0,9250	0,0750	0,0094	0,0336	0,9570	0,0000	0,010	0,448	44,0
	0,9250	0,0750	0,0104	0,0338	0,9558	0,0000	0,011	0,451	40,2

Desviación estándar ( $u$ ) máxima:  $u(x) = 0,0039$  para <sup>1</sup>H-RMN;  $u(x^I) = 0,0004$ ,  $u(x_1^{II}) = 0,0009$  y  $u(x_2^{II}) = 0,0024$  para GC.

**Tabla 4.** Datos del ELL en fracciones molares ( $x$ ), coeficientes de reparto ( $D_i$ ) y selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (3) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9). El análisis de la composición de las fases se realizó por GC (letra recta) y <sup>1</sup>H-RMN (letra cursiva).

[emim][Tf <sub>2</sub> N] en el disolvente	Fase orgánica (refinado)		Fase iónica (extracto)				$D_1$	$D_2$	$\alpha_{2,1}$
	$x_1^I$	$x_2^I$	$x_1^{II}$	$x_2^{II}$	$x_3^{II}$	$x_4^{II}$			
0,00	0,9457	0,0543	0,0515	0,0570	0,0000	0,8915	0,054	1,049	19,3
	<i>0,9461</i>	<i>0,0539</i>	<i>0,0494</i>	<i>0,0527</i>	<i>0,0000</i>	<i>0,8979</i>	<i>0,052</i>	<i>0,977</i>	<i>18,7</i>
0,20	0,9448	0,0552	0,0453	0,0556	0,1805	0,7186	0,045	1,008	21,0
	<i>0,9454</i>	<i>0,0546</i>	<i>0,0467</i>	<i>0,0512</i>	<i>0,1782</i>	<i>0,7239</i>	<i>0,049</i>	<i>0,938</i>	<i>19,0</i>
0,40	0,9433	0,0567	0,0390	0,0544	0,3606	0,5460	0,039	0,959	23,2
	<i>0,9437</i>	<i>0,0563</i>	<i>0,0377</i>	<i>0,0493</i>	<i>0,3573</i>	<i>0,5557</i>	<i>0,040</i>	<i>0,876</i>	<i>21,9</i>
0,60	0,9425	0,0575	0,0328	0,0537	0,5455	0,3679	0,033	0,934	26,8
	<i>0,9434</i>	<i>0,0566</i>	<i>0,0340</i>	<i>0,0484</i>	<i>0,5631</i>	<i>0,3745</i>	<i>0,036</i>	<i>0,856</i>	<i>23,8</i>
0,80	0,9396	0,0604	0,0284	0,0505	0,7386	0,1825	0,028	0,836	27,7
	<i>0,9407</i>	<i>0,0593</i>	<i>0,0289</i>	<i>0,0475</i>	<i>0,7339</i>	<i>0,1898</i>	<i>0,031</i>	<i>0,800</i>	<i>26,1</i>
1,00	0,9359	0,0641	0,0242	0,0476	0,9282	0,0000	0,026	0,743	28,8
	<i>0,9359</i>	<i>0,0641</i>	<i>0,0255</i>	<i>0,0478</i>	<i>0,9267</i>	<i>0,0000</i>	<i>0,027</i>	<i>0,745</i>	<i>27,4</i>

Desviación estándar ( $u$ ) máxima:  $u(x) = 0,0060$  para <sup>1</sup>H-RMN;  $u(x^I) = 0,0005$ ,  $u(x_1^{II}) = 0,0020$  y  $u(x_2^{II}) = 0,0046$  para GC.

**Tabla 5.** Datos del ELL en fracciones molares ( $x$ ), coeficientes de reparto ( $D_i$ ) y selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][BF<sub>4</sub>] (3) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9). El análisis de la composición de las fases se realizó por <sup>1</sup>H-RMN.

[bmim][BF <sub>4</sub> ] en el disolvente	Fase orgánica (refinado)		Fase iónica (extracto)				$D_1$	$D_2$	$\alpha_{2,1}$
$\Phi_3$	$x_1^I$	$x_2^I$	$x_1^{II}$	$x_2^{II}$	$x_3^{II}$	$x_4^{II}$			
0,00	0,9280	0,0720	0,0095	0,0360	0,0000	0,9545	0,010	0,500	49,0
0,20	0,9209	0,0791	0,0078	0,0339	0,1992	0,7591	0,009	0,428	50,6
0,40	0,9213	0,0787	0,0073	0,0328	0,3868	0,5731	0,008	0,416	52,3
0,60	0,9205	0,0795	0,0075	0,0308	0,5747	0,3872	0,008	0,388	47,9
0,80	0,9201	0,0799	0,0071	0,0282	0,7724	0,1923	0,008	0,353	45,7
1,00	0,9169	0,0831	0,0068	0,0264	0,9668	0,0000	0,007	0,317	42,6

Desviación estándar ( $u$ ) máxima:  $u(x) = 0,0033$ .

**Tabla 6.** Datos del ELL en fracciones molares ( $x$ ), coeficientes de reparto ( $D_i$ ) y selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][BF<sub>4</sub>] (3) + [omim][BF<sub>4</sub>] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9). El análisis de la composición de las fases se realizó por <sup>1</sup>H-RMN.

[bmim][BF <sub>4</sub> ] en el disolvente	Fase orgánica (refinado)		Fase iónica (extracto)				$D_1$	$D_2$	$\alpha_{2,1}$
$\Phi_3$	$x_1^I$	$x_2^I$	$x_1^{II}$	$x_2^{II}$	$x_3^{II}$	$x_4^{II}$			
0,00	0,9396	0,0604	0,1076	0,0478	0,0000	0,8446	0,114	0,791	6,9
0,20	0,9365	0,0635	0,0719	0,0448	0,1766	0,7066	0,077	0,706	9,2
0,40	0,9334	0,0666	0,0468	0,0411	0,3674	0,5447	0,050	0,617	12,3
0,60	0,9296	0,0704	0,0259	0,0367	0,5588	0,3786	0,028	0,521	18,7
0,80	0,9248	0,0752	0,0110	0,0320	0,7583	0,1986	0,012	0,426	35,6
1,00	0,9184	0,0816	0,0055	0,0270	0,9675	0,0000	0,006	0,331	55,5

Desviación estándar ( $u$ ) máxima:  $u(x) = 0,0036$ .

**Tabla 7.** Datos del ELL en fracciones molares ( $x$ ), coeficientes de reparto ( $D_i$ ) y selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][BF<sub>4</sub>] (3) + [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9). El análisis de la composición de las fases se realizó por <sup>1</sup>H-RMN.

[bmim][BF <sub>4</sub> ] en el disolvente	Fase orgánica (refinado)		Fase iónica (extracto)				$D_1$	$D_2$	$\alpha_{2,1}$
$\Phi_3$	$x_1^I$	$x_2^I$	$x_1^{II}$	$x_2^{II}$	$x_3^{II}$	$x_4^{II}$			
0,00	0,9024	0,0976	0,0005	0,0111	0,0000	0,9880	0,001	0,114	205,0
0,20	0,9055	0,0945	0,0007	0,0146	0,2121	0,7726	0,001	0,154	191,5
0,40	0,9084	0,0916	0,0012	0,0176	0,4173	0,5639	0,001	0,192	147,7
0,60	0,9120	0,0880	0,0020	0,0204	0,6073	0,3702	0,002	0,232	103,8
0,80	0,9151	0,0849	0,0030	0,0240	0,7896	0,1834	0,003	0,283	85,7
1,00	0,9186	0,0814	0,0046	0,0269	0,9685	0,0000	0,005	0,331	66,4

Desviación estándar ( $u$ ) máxima:  $u(x) = 0,0044$ .

**Tabla 8.** Datos del ELL en fracciones molares ( $x$ ), coeficientes de reparto ( $D_i$ ) y selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3) + [omim][BF<sub>4</sub>] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9). El análisis de la composición de las fases se realizó por <sup>1</sup>H-RMN.

[4bmpy][BF <sub>4</sub> ] en el disolvente	Fase orgánica (refinado)		Fase iónica (extracto)				$D_1$	$D_2$	$\alpha_{2,1}$
$\Phi_3$	$x_1^I$	$x_2^I$	$x_1^{II}$	$x_2^{II}$	$x_3^{II}$	$x_4^{II}$			
0,00	0,9405	0,0595	0,1097	0,0456	0,0000	0,8446	0,117	0,766	6,6
0,20	0,9387	0,0613	0,0709	0,0454	0,1789	0,7049	0,075	0,740	9,8
0,40	0,9370	0,0630	0,0471	0,0444	0,3644	0,5441	0,050	0,705	14,0
0,60	0,9341	0,0659	0,0269	0,0422	0,5568	0,3742	0,029	0,640	22,3
0,80	0,9318	0,0682	0,0135	0,0394	0,7550	0,1972	0,014	0,579	40,0
1,00	0,9280	0,0720	0,0087	0,0359	0,9555	0,0000	0,009	0,498	53,2

Desviación estándar ( $u$ ) máxima:  $u(x) = 0,0018$ .

**Tabla 9.** Datos del ELL en fracciones molares ( $x$ ), coeficientes de reparto ( $D_i$ ) y selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF<sub>4</sub>] (3) + [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9). El análisis de la composición de las fases se realizó por <sup>1</sup>H-RMN.

[4bmpy][BF <sub>4</sub> ] en el disolvente	Fase orgánica (refinado)		Fase iónica (extracto)				$D_1$	$D_2$	$\alpha_{2,1}$
$\Phi_3$	$x_1^I$	$x_2^I$	$x_1^{II}$	$x_2^{II}$	$x_3^{II}$	$x_4^{II}$			
0,00	0,9024	0,0976	0,0005	0,0111	0,0000	0,9880	0,001	0,114	205,0
0,20	0,9074	0,0926	0,0018	0,0152	0,2089	0,7742	0,002	0,164	84,5
0,40	0,9133	0,0867	0,0026	0,0201	0,4049	0,5724	0,003	0,232	82,3
0,60	0,9183	0,0817	0,0043	0,0249	0,5970	0,3738	0,005	0,305	65,6
0,80	0,9211	0,0789	0,0059	0,0303	0,7767	0,1871	0,006	0,385	60,4
1,00	0,9311	0,0689	0,0091	0,0359	0,9550	0,0000	0,010	0,521	53,4

Desviación estándar ( $u$ ) máxima:  $u(x) = 0,0022$ .

**Tabla 10.** Datos del ELL en fracciones molares ( $x$ ), coeficientes de reparto ( $D_i$ ) y selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [omim][BF<sub>4</sub>] (3) + [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9). El análisis de la composición de las fases se realizó por <sup>1</sup>H-RMN.

[omim][BF <sub>4</sub> ] en el disolvente	Fase orgánica (refinado)		Fase iónica (extracto)				$D_1$	$D_2$	$\alpha_{2,1}$
$\Phi_3$	$x_1^I$	$x_2^I$	$x_1^{II}$	$x_2^{II}$	$x_3^{II}$	$x_4^{II}$			
0,00	0,9024	0,0976	0,0005	0,0111	0,0000	0,9880	0,001	0,114	205,0
0,20	0,9126	0,0874	0,0044	0,0187	0,2128	0,7641	0,005	0,214	44,2
0,40	0,9174	0,0826	0,0273	0,0303	0,3991	0,5457	0,030	0,367	12,3
0,60	0,9268	0,0732	0,0451	0,0367	0,5666	0,3517	0,049	0,501	10,3
0,80	0,9317	0,0683	0,0723	0,0435	0,7095	0,1740	0,078	0,636	8,2
1,00	0,9412	0,0588	0,1013	0,0460	0,8535	0,0000	0,108	0,782	7,3

Desviación estándar ( $u$ ) máxima:  $u(x) = 0,0060$ .

**Tabla 11.** Datos del ELL en fracciones molares ( $x$ ), coeficientes de reparto ( $D_i$ ) y selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K para los líquidos iónicos piridinio–tetrafluoroborato. El análisis de la composición de las fases se realizó por GC.

Alimento (composición global)		Fase orgánica (refinado)		Fase iónica (extracto)		$D_1$	$D_2$	$\alpha_{2,1}$
$x_1^0$	$x_2^0$	$x_1^I$	$x_2^I$	$x_1^{II}$	$x_2^{II}$			
{Heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF <sub>4</sub> ] (3)}								
0,4712	0,0554	0,9228	0,0772	0,0053	0,0330	0,006	0,427	74,4
0,4193	0,1642	0,7674	0,2326	0,0050	0,0828	0,007	0,356	54,6
0,3717	0,2621	0,6322	0,3678	0,0039	0,1126	0,006	0,306	49,6
0,3045	0,3902	0,4850	0,5150	0,0052	0,1833	0,011	0,356	33,2
0,2455	0,5100	0,3621	0,6379	0,0047	0,2461	0,013	0,386	29,7
0,1952	0,6102	0,2679	0,7321	0,0039	0,2894	0,015	0,395	27,2
0,1581	0,6861	0,2032	0,7968	0,0030	0,3054	0,015	0,383	26,0
0,1217	0,7583	0,1470	0,8530	0,0023	0,3119	0,016	0,366	23,4
{Heptano (1) + tolueno (2) + [hpy][BF <sub>4</sub> ] (3)}								
0,4687	0,0551	0,9337	0,0663	0,0244	0,0444	0,026	0,670	25,6
0,4140	0,1740	0,7826	0,2174	0,0229	0,1279	0,029	0,588	20,1
0,3699	0,2611	0,6668	0,3332	0,0222	0,1767	0,033	0,530	15,9
0,3042	0,3923	0,5153	0,4847	0,0233	0,2695	0,045	0,556	12,3
0,2425	0,5161	0,3746	0,6254	0,0208	0,3328	0,056	0,532	9,6
0,1981	0,6045	0,2892	0,7108	0,0185	0,3949	0,064	0,556	8,7
0,1515	0,6974	0,2057	0,7943	0,0143	0,4522	0,070	0,569	8,2
0,1256	0,7491	0,1652	0,8348	0,0136	0,5064	0,082	0,607	7,4

Desviación estándar ( $u$ ) máxima:  $u(x^I) = 0,0037$ ,  $u(x_1^{II}) = 0,0007$  y  $u(x_2^{II}) = 0,0317$ .

**Tabla 11 (continuación).** Datos del ELL en fracciones molares ( $x$ ), coeficientes de reparto ( $D$ ) y selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K para los líquidos iónicos piridinio–tetrafluoroborato. El análisis de la composición de las fases se realizó por GC.

Alimento (composición global)		Fase orgánica (refinado)		Fase iónica (extracto)		$D_1$	$D_2$	$\alpha_{2,1}$
$x_1^0$	$x_2^0$	$x_1^I$	$x_2^I$	$x_1^{II}$	$x_2^{II}$			
{Heptano (1) + tolueno (2) + [2bmpy][BF <sub>4</sub> ] (3)}								
0,4726	0,0556	0,9273	0,0727	0,0081	0,0381	0,009	0,524	60,0
0,4166	0,1691	0,7674	0,2326	0,0062	0,0948	0,008	0,408	50,4
0,3704	0,2606	0,6440	0,3560	0,0054	0,1333	0,008	0,374	44,7
0,3073	0,3902	0,4965	0,5035	0,0051	0,2094	0,010	0,416	40,5
0,2399	0,5219	0,3554	0,6446	0,0051	0,2724	0,014	0,423	29,4
0,1970	0,6060	0,2746	0,7254	0,0039	0,3091	0,014	0,426	30,0
0,1455	0,7102	0,1849	0,8151	0,0031	0,3318	0,017	0,407	24,3
0,1225	0,7556	0,1530	0,8470	0,0031	0,3968	0,020	0,468	23,1
{Heptano (1) + tolueno (2) + [3bmpy][BF <sub>4</sub> ] (3)}								
0,4750	0,0559	0,9330	0,0670	0,0113	0,0446	0,012	0,666	55,0
0,4155	0,1700	0,7822	0,2178	0,0095	0,1171	0,012	0,538	44,3
0,3714	0,2601	0,6642	0,3358	0,0079	0,1661	0,012	0,495	41,6
0,3052	0,3909	0,5123	0,4877	0,0086	0,2522	0,017	0,517	30,8
0,2459	0,5108	0,3791	0,6209	0,0083	0,3145	0,022	0,507	23,1
0,1940	0,6137	0,2757	0,7243	0,0071	0,3605	0,026	0,498	19,3
0,1449	0,7122	0,1919	0,8081	0,0056	0,4278	0,029	0,529	18,1
0,1219	0,7566	0,1555	0,8445	0,0050	0,4513	0,032	0,534	16,6
{Heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][BF <sub>4</sub> ] (3)}								
0,4759	0,0560	0,9322	0,0678	0,0104	0,0438	0,011	0,646	57,9
0,4182	0,1647	0,7865	0,2135	0,0095	0,1104	0,012	0,517	42,8
0,3699	0,2626	0,6626	0,3374	0,0090	0,1704	0,014	0,505	37,2
0,3056	0,3921	0,5119	0,4881	0,0086	0,2539	0,017	0,520	31,0
0,2462	0,5089	0,3833	0,6167	0,0084	0,3220	0,022	0,522	23,8
0,1980	0,6048	0,2847	0,7153	0,0074	0,3619	0,026	0,506	19,5
0,1528	0,6960	0,2057	0,7943	0,0061	0,4236	0,030	0,533	18,0
0,1225	0,7569	0,1573	0,8427	0,0052	0,4677	0,033	0,555	16,8

Desviación estándar ( $u$ ) máxima:  $u(x^I) = 0,0023$ ,  $u(x_1^{II}) = 0,0006$  y  $u(x_2^{II}) = 0,0546$ .



**Tabla 12.** Datos del ELL en fracciones molares ( $x$ ), coeficientes de reparto ( $D_i$ ) y selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K para los líquidos iónicos etilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil)imida. El análisis de la composición de las fases se realizó por GC.

Alimento (composición global)		Fase orgánica (refinado)		Fase iónica (extracto)		$D_1$	$D_2$	$\alpha_{2,1}$
$x_1^0$	$x_2^0$	$x_1^I$	$x_2^I$	$x_1^{II}$	$x_2^{II}$			
{Heptano (1) + tolueno (2) + [epy][Tf <sub>2</sub> N] (3)}								
0,4892	0,0276	0,9737	0,0263	0,0236	0,0289	0,024	1,099	45,3
0,4749	0,0558	0,9432	0,0568	0,0236	0,0549	0,025	0,967	38,6
0,4310	0,1414	0,8483	0,1517	0,0209	0,1312	0,025	0,865	35,1
0,4185	0,1649	0,8247	0,1753	0,0215	0,1546	0,026	0,882	33,8
0,3999	0,2050	0,7774	0,2226	0,0236	0,1875	0,030	0,842	27,7
0,3711	0,2593	0,7252	0,2748	0,0246	0,2441	0,034	0,888	26,2
0,3415	0,3190	0,6425	0,3575	0,0218	0,2781	0,034	0,778	22,9
0,3057	0,3927	0,5718	0,4282	0,0246	0,3552	0,043	0,829	19,3
0,2497	0,5040	0,4400	0,5600	0,0248	0,4379	0,056	0,782	13,9
0,1993	0,6024	0,3459	0,6541	0,0257	0,5411	0,074	0,827	11,1
{Heptano (1) + tolueno (2) + [2empy][Tf <sub>2</sub> N] (3)}								
0,4887	0,0283	0,9743	0,0257	0,0254	0,0307	0,026	1,195	45,8
0,4743	0,0558	0,9445	0,0555	0,0237	0,0560	0,025	1,009	40,2
0,4454	0,1168	0,8832	0,1168	0,0243	0,1168	0,028	1,000	36,3
0,4170	0,1680	0,8364	0,1636	0,0269	0,1721	0,032	1,052	32,7
0,3717	0,2586	0,7328	0,2672	0,0241	0,2502	0,033	0,936	28,5
0,3619	0,2779	0,7089	0,2911	0,0241	0,2650	0,034	0,910	26,8
0,3268	0,3493	0,6271	0,3729	0,0239	0,3255	0,038	0,873	22,9
0,3046	0,3947	0,5817	0,4183	0,0261	0,3710	0,045	0,887	19,8
0,2462	0,5087	0,4560	0,5440	0,0277	0,4720	0,061	0,868	14,3
0,1978	0,6069	0,3537	0,6463	0,0248	0,5631	0,070	0,871	12,4
{Heptano (1) + tolueno (2) + [3empy][Tf <sub>2</sub> N] (3)}								
0,4888	0,0276	0,9756	0,0244	0,0329	0,0305	0,034	1,250	37,1
0,4734	0,0557	0,9485	0,0515	0,0340	0,0595	0,036	1,155	32,2
0,4433	0,1189	0,8869	0,1131	0,0323	0,1243	0,036	1,099	30,2
0,4214	0,1635	0,8463	0,1537	0,0314	0,1724	0,037	1,122	30,2
0,3978	0,2097	0,7919	0,2081	0,0311	0,2111	0,039	1,014	25,8
0,3702	0,2614	0,7485	0,2515	0,0368	0,2701	0,049	1,074	21,8
0,3439	0,3171	0,6647	0,3353	0,0299	0,2992	0,045	0,892	19,8
0,3041	0,3932	0,5928	0,4072	0,0343	0,3801	0,058	0,934	16,1
0,2460	0,5093	0,4560	0,5440	0,0358	0,4745	0,079	0,872	11,1
0,1976	0,6058	0,3578	0,6422	0,0366	0,5693	0,102	0,887	8,7
{Heptano (1) + tolueno (2) + [4empy][Tf <sub>2</sub> N] (3)}								
0,4874	0,0276	0,9760	0,0240	0,0329	0,0310	0,034	1,292	38,3
0,4733	0,0557	0,9480	0,0520	0,0296	0,0591	0,031	1,137	36,4
0,4414	0,1196	0,8845	0,1155	0,0320	0,1233	0,036	1,068	29,5
0,4164	0,1693	0,8383	0,1617	0,0334	0,1761	0,040	1,089	27,3
0,3914	0,2191	0,7859	0,2141	0,0353	0,2236	0,045	1,044	23,3
0,3703	0,2610	0,7276	0,2724	0,0349	0,2503	0,048	0,919	19,2
0,3413	0,3192	0,6836	0,3164	0,0366	0,3216	0,054	1,016	19,0
0,3059	0,3896	0,5754	0,4246	0,0336	0,3543	0,058	0,834	14,3
0,2453	0,5106	0,4668	0,5332	0,0350	0,4891	0,075	0,917	12,2
0,1982	0,6045	0,3706	0,6294	0,0373	0,5812	0,101	0,923	9,2

Desviación estándar ( $u$ ) máxima:  $u(x^I) = 0,0065$ ,  $u(x_1^{II}) = 0,0034$  y  $u(x_2^{II}) = 0,0366$ .

**Tabla 13.** Datos del ELL en fracciones molares ( $x$ ), coeficientes de reparto ( $D_i$ ) y selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K para los líquidos iónicos butilpiridinio–bis(trifluorometilsulfonil)imida. El análisis de la composición de las fases se realizó por GC.

Alimento (composición global)		Fase orgánica (refinado)		Fase iónica (extracto)		$D_1$	$D_2$	$\alpha_{2,1}$
$x_1^0$	$x_2^0$	$x_1^I$	$x_2^I$	$x_1^{II}$	$x_2^{II}$			
{Heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][Tf <sub>2</sub> N] (3)}								
0,4879	0,0268	0,9782	0,0218	0,0618	0,0312	0,063	1,431	22,7
0,4733	0,0556	0,9533	0,0467	0,0544	0,0634	0,057	1,358	23,8
0,4432	0,1169	0,8971	0,1029	0,0552	0,1288	0,062	1,252	20,3
0,4181	0,1690	0,8509	0,1491	0,0579	0,1856	0,068	1,245	18,3
0,3971	0,2081	0,8089	0,1911	0,0539	0,2222	0,067	1,163	17,4
0,3651	0,2720	0,7429	0,2571	0,0521	0,2845	0,070	1,107	15,8
0,3457	0,3132	0,6989	0,3011	0,0522	0,3233	0,075	1,074	14,4
0,3049	0,3919	0,5921	0,4079	0,0474	0,3775	0,080	0,925	11,6
0,2452	0,5114	0,4939	0,5061	0,0528	0,5155	0,107	1,019	9,5
0,2003	0,6021	0,3728	0,6272	0,0494	0,5802	0,133	0,925	7,0
0,1528	0,6952	0,2559	0,7441	0,0368	0,6401	0,144	0,860	6,0
0,1261	0,7485	0,1871	0,8129	0,0337	0,6510	0,180	0,801	4,4
{Heptano (1) + tolueno (2) + [2bmpy][Tf <sub>2</sub> N] (3)}								
0,4898	0,0275	0,9768	0,0232	0,0511	0,0313	0,052	1,349	25,8
0,4741	0,0557	0,9512	0,0488	0,0571	0,0618	0,060	1,266	21,1
0,4189	0,1658	0,8502	0,1498	0,0527	0,1794	0,062	1,198	19,3
0,3968	0,2086	0,8007	0,1993	0,0517	0,2166	0,065	1,087	16,8
0,3704	0,2614	0,7646	0,2354	0,0541	0,2822	0,071	1,199	16,9
0,3527	0,2997	0,7103	0,2897	0,0465	0,3083	0,065	1,064	16,3
0,3274	0,3486	0,6516	0,3484	0,0488	0,3488	0,075	1,001	13,4
0,3062	0,3916	0,6023	0,3977	0,0486	0,3864	0,081	0,972	12,0
0,2458	0,5107	0,4835	0,5165	0,0494	0,5059	0,102	0,979	9,6
0,1977	0,6064	0,3734	0,6266	0,0472	0,5891	0,126	0,940	7,4
0,1529	0,6965	0,2599	0,7401	0,0364	0,6490	0,140	0,877	6,3
0,1257	0,7494	0,1937	0,8063	0,0309	0,6702	0,160	0,831	5,2

Desviación estándar ( $u$ ) máxima:  $u(x^I) = 0,0039$ ,  $u(x_1^{II}) = 0,0374$  y  $u(x_2^{II}) = 0,0035$ .

**Tabla 13 (continuación).** Datos del ELL en fracciones molares ( $x$ ), coeficientes de reparto ( $D$ ) y selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K para los líquidos iónicos butilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil)imida. El análisis de la composición de las fases se realizó por GC.

Alimento (composición global)		Fase orgánica (refinado)		Fase iónica (extracto)		$D_1$	$D_2$	$\alpha_{2,1}$
$x_1^0$	$x_2^0$	$x_1^I$	$x_2^I$	$x_1^{II}$	$x_2^{II}$			
{Heptano (1) + tolueno (2) + [3bmpy][Tf <sub>2</sub> N] (3)}								
0,4890	0,0275	0,9798	0,0202	0,0779	0,0336	0,080	1,663	20,9
0,4753	0,0559	0,9571	0,0429	0,0674	0,0669	0,070	1,559	22,1
0,4431	0,1182	0,9050	0,0950	0,0700	0,1369	0,077	1,441	18,6
0,4169	0,1683	0,8632	0,1368	0,0703	0,1929	0,081	1,410	17,3
0,3939	0,2183	0,8149	0,1851	0,0755	0,2434	0,093	1,315	14,2
0,3728	0,2566	0,7619	0,2381	0,0611	0,2713	0,080	1,139	14,2
0,3444	0,3149	0,7166	0,2834	0,0692	0,3381	0,097	1,193	12,4
0,3043	0,3931	0,6019	0,3981	0,0584	0,3889	0,097	0,977	10,1
0,2448	0,5114	0,4881	0,5119	0,0629	0,5111	0,129	0,998	7,7
0,1993	0,6033	0,3806	0,6194	0,0690	0,5918	0,181	0,955	5,3
0,1518	0,6980	0,2624	0,7376	0,0461	0,6602	0,176	0,895	5,1
0,1267	0,7484	0,1917	0,8083	0,0407	0,6691	0,212	0,828	3,9
{Heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf <sub>2</sub> N] (3)}								
0,4866	0,0270	0,9814	0,0186	0,0774	0,0339	0,079	1,823	23,1
0,4733	0,0556	0,9601	0,0399	0,0656	0,0688	0,068	1,724	25,2
0,4443	0,1160	0,9097	0,0903	0,0700	0,1366	0,077	1,513	19,7
0,4171	0,1675	0,8709	0,1291	0,0685	0,1969	0,079	1,525	19,4
0,3959	0,2125	0,8250	0,1750	0,0680	0,2412	0,082	1,378	16,7
0,3717	0,2586	0,7795	0,2205	0,0649	0,2873	0,083	1,303	15,6
0,3458	0,3125	0,7225	0,2775	0,0620	0,3388	0,086	1,221	14,2
0,3043	0,3930	0,6244	0,3756	0,0695	0,4057	0,111	1,080	9,7
0,2465	0,5105	0,5059	0,4941	0,0663	0,5219	0,131	1,056	8,1
0,1980	0,6060	0,3932	0,6068	0,0676	0,6056	0,172	0,998	5,8
0,1535	0,6953	0,2763	0,7237	0,0507	0,6715	0,183	0,928	5,1
0,1250	0,7506	0,1941	0,8059	0,0451	0,6866	0,232	0,852	3,7

Desviación estándar ( $u$ ) máxima:  $u(x^I)=0,0017$ ,  $u(x_1^{II})=0,0342$  y  $u(x_2^{II})=0,0041$ .

**Tabla 14.** Datos del ELL en fracciones molares ( $x$ ), coeficientes de reparto ( $D_i$ ) y selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K para los líquidos iónicos imidazolio-sulfonato. El análisis de la composición de las fases se realizó por  $^1\text{H}$ -RMN.

Alimento (composición global)		Fase orgánica (refinado)		Fase iónica (extracto)		$D_1$	$D_2$	$\alpha_{2,1}$
$x_1^0$	$x_2^0$	$x_1^I$	$x_2^I$	$x_1^{II}$	$x_2^{II}$			
{Heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] (3)}								
0,5011	0,0000	1,0000	0,0000	0,0020	0,0000	0,002		
0,4868	0,0267	0,9546	0,0454	0,0019	0,0072	0,002	0,159	79,7
0,4756	0,0546	0,9045	0,0955	0,0017	0,0133	0,002	0,139	74,1
0,4439	0,1151	0,8112	0,1888	0,0016	0,0277	0,002	0,147	74,4
0,4073	0,1893	0,6979	0,3021	0,0014	0,0408	0,002	0,135	67,3
0,3521	0,2978	0,5514	0,4486	0,0013	0,0582	0,002	0,130	55,0
0,3144	0,3700	0,4744	0,5256	0,0014	0,0732	0,003	0,139	47,2
0,2806	0,4417	0,4009	0,5991	0,0013	0,0818	0,003	0,137	42,1
0,2331	0,5359	0,3082	0,6918	0,0012	0,0965	0,004	0,139	35,8
0,1794	0,6416	0,2210	0,7790	0,0009	0,1076	0,004	0,138	33,9
0,1244	0,7507	0,1432	0,8568	0,0009	0,1184	0,006	0,138	22,0
0,0000	0,8509	0,0000	1,0000	0,0000	0,1340		0,134	
{Heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] (3)}								
0,5026	0,0000	1,0000	0,0000	0,0082	0,0000	0,008		
0,4876	0,0268	0,9614	0,0386	0,0076	0,0131	0,008	0,339	42,9
0,4749	0,0545	0,9199	0,0801	0,0073	0,0276	0,008	0,345	43,4
0,4452	0,1143	0,8388	0,1612	0,0078	0,0622	0,009	0,386	41,5
0,4210	0,1591	0,7640	0,2360	0,0085	0,0791	0,011	0,335	30,1
0,3585	0,2870	0,6051	0,3949	0,0071	0,1332	0,012	0,337	28,7
0,3110	0,3794	0,4852	0,5148	0,0051	0,1416	0,011	0,275	26,2
0,2794	0,4429	0,4153	0,5847	0,0053	0,1570	0,013	0,269	21,0
0,2341	0,5333	0,3332	0,6668	0,0054	0,2076	0,016	0,311	19,2
0,1775	0,6474	0,2301	0,7699	0,0045	0,2433	0,020	0,316	16,2
0,1250	0,7515	0,1494	0,8506	0,0033	0,2718	0,022	0,320	14,5
0,0000	0,8513	0,0000	1,0000	0,0000	0,3586		0,359	
{Heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CHF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ] (3)}								
0,5009	0,0000	1,0000	0,0000	0,0049	0,0000	0,005		
0,4880	0,0265	0,9605	0,0395	0,0056	0,0124	0,006	0,314	53,8
0,4737	0,0544	0,9196	0,0804	0,0056	0,0247	0,006	0,307	50,4
0,4427	0,1155	0,8279	0,1721	0,0049	0,0473	0,006	0,275	46,4
0,4043	0,1932	0,7165	0,2835	0,0049	0,0754	0,007	0,266	38,9
0,3534	0,2963	0,5786	0,4214	0,0045	0,1073	0,008	0,255	32,7
0,3099	0,3798	0,4794	0,5206	0,0043	0,1313	0,009	0,252	28,1
0,2786	0,4436	0,4091	0,5909	0,0038	0,1497	0,009	0,253	27,3
0,2310	0,5395	0,3164	0,6836	0,0035	0,1761	0,011	0,258	23,3
0,1773	0,6463	0,2232	0,7768	0,0026	0,1929	0,012	0,248	21,3
0,1244	0,7527	0,1451	0,8549	0,0022	0,2173	0,015	0,254	16,8
0,0000	0,8506	0,0000	1,0000	0,0000	0,2714		0,271	

Desviación estándar ( $u$ ) máxima:  $u(x) = 0,0030$ .

**Tabla 15.** Datos del ELL en fracciones molares ( $x$ ), coeficientes de reparto ( $D_i$ ) y selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K para los líquidos iónicos imidazolio–sulfato. El análisis de la composición de las fases se realizó por  $^1\text{H}$ -RMN.

Alimento (composición global)		Fase orgánica (refinado)		Fase iónica (extracto)		$D_1$	$D_2$	$\alpha_{2,1}$
$x_1^0$	$x_2^0$	$x_1^I$	$x_2^I$	$x_1^{II}$	$x_2^{II}$			
{Heptano (1) + tolueno (2) + [mmim][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ] (3)}								
0,5023	0,0000	1,0000	0,0000	0,0009	0,0000	0,0009		
0,4873	0,0267	0,9528	0,0472	0,0011	0,0061	0,0012	0,129	111,9
0,4748	0,0545	0,9038	0,0962	0,0011	0,0110	0,0012	0,114	94,0
0,4406	0,1135	0,8066	0,1934	0,0010	0,0227	0,0012	0,117	94,7
0,4118	0,1825	0,7070	0,2930	0,0008	0,0314	0,0011	0,107	94,7
0,3568	0,2891	0,5500	0,4500	0,0007	0,0436	0,0013	0,097	76,1
0,3124	0,3757	0,4553	0,5447	0,0006	0,0522	0,0013	0,096	72,7
0,2803	0,4423	0,3918	0,6082	0,0005	0,0579	0,0013	0,095	74,6
0,2370	0,5280	0,3075	0,6925	0,0005	0,0660	0,0016	0,095	58,6
0,1805	0,6402	0,2106	0,7894	0,0004	0,0703	0,0019	0,089	46,9
0,1264	0,7485	0,1391	0,8609	0,0003	0,0773	0,0022	0,090	41,6
0,0000	0,8509	0,0000	1,0000	0,0000	0,0568		0,057	
{Heptano (1) + tolueno (2) + [emim][HSO <sub>4</sub> ] (3)}								
0,4827	0,0000	1,0000	0,0000	0,0004	0,0000	0,0004		
0,4877	0,0263	0,9505	0,0495	0,0002	0,0023	0,0002	0,046	220,8
0,4727	0,0540	0,8951	0,1049	0,0003	0,0040	0,0003	0,038	113,8
0,4087	0,1889	0,6849	0,3151	0,0003	0,0104	0,0004	0,033	75,4
0,3517	0,2906	0,5501	0,4499	0,0002	0,0151	0,0004	0,034	92,3
0,3127	0,3756	0,4550	0,5450	0,0003	0,0180	0,0007	0,033	50,1
0,2836	0,4344	0,3901	0,6099	0,0003	0,0203	0,0008	0,033	43,3
0,2173	0,5602	0,2761	0,7239	0,0002	0,0240	0,0007	0,033	45,8
0,1777	0,6459	0,2156	0,7844	0,0002	0,0253	0,0009	0,032	34,8
0,1255	0,7511	0,1434	0,8566	0,0002	0,0276	0,0014	0,032	23,1
0,0000	0,8508	0,0000	1,0000	0,0000	0,0194		0,019	

Desviación estándar ( $u$ ) máxima:  $u(x) = 0,0030$ .

**Tabla 15 (continuación).** Datos del ELL en fracciones molares ( $x$ ), coeficientes de reparto ( $D_i$ ) y selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K para los líquidos iónicos imidazolio-sulfato. El análisis de la composición de las fases se realizó por  $^1\text{H}$ -RMN.

Alimento (composición global)		Fase orgánica (refinado)		Fase iónica (extracto)		$D_1$	$D_2$	$\alpha_{2,1}$
$x_1^0$	$x_2^0$	$x_1^I$	$x_2^I$	$x_1^{II}$	$x_2^{II}$			
{Heptano (1) + tolueno (2) + [emim][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ] (3)}								
0,5037	0,0000	1,0000	0,0000	0,0018	0,0000	0,002		
0,4872	0,0273	0,9614	0,0386	0,0019	0,0065	0,002	0,168	85,2
0,4738	0,0544	0,9076	0,0924	0,0018	0,0161	0,002	0,174	87,9
0,4457	0,1147	0,8101	0,1899	0,0017	0,0314	0,002	0,165	78,8
0,4088	0,1835	0,7121	0,2879	0,0016	0,0464	0,002	0,161	71,7
0,3537	0,2964	0,5623	0,4377	0,0016	0,0708	0,003	0,162	56,8
0,3142	0,3762	0,4698	0,5302	0,0015	0,0844	0,003	0,159	49,9
0,2797	0,4459	0,4012	0,5988	0,0013	0,0946	0,003	0,158	48,8
0,2335	0,5338	0,3083	0,6917	0,0012	0,1092	0,004	0,158	40,6
0,1775	0,6467	0,2165	0,7835	0,0010	0,1246	0,005	0,159	34,4
0,1233	0,7539	0,1394	0,8606	0,0006	0,1304	0,004	0,152	35,2
0,0000	0,8513	0,0000	1,0000	0,0000	0,1542		0,154	
{Heptano (1) + tolueno (2) + [emim][C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>4</sub> ] (3)}								
0,4991	0,0000	1,0000	0,0000	0,0033	0,0000	0,003		
0,4882	0,0268	0,9570	0,0430	0,0033	0,0101	0,003	0,235	68,1
0,4754	0,0546	0,9150	0,0850	0,0035	0,0219	0,004	0,258	67,4
0,4441	0,1154	0,8239	0,1761	0,0036	0,0449	0,004	0,255	58,4
0,4055	0,1935	0,7081	0,2919	0,0029	0,0628	0,004	0,215	52,5
0,3554	0,2910	0,5777	0,4223	0,0024	0,0827	0,004	0,196	47,1
0,3134	0,3767	0,4814	0,5186	0,0026	0,1142	0,005	0,220	40,8
0,2792	0,4438	0,4086	0,5914	0,0026	0,1285	0,006	0,217	34,1
0,2347	0,5309	0,3212	0,6788	0,0023	0,1333	0,007	0,196	27,4
0,1767	0,6488	0,2131	0,7869	0,0026	0,1686	0,012	0,214	17,6
0,1240	0,7531	0,1521	0,8479	0,0019	0,1908	0,012	0,225	18,0
0,0000	0,8508	0,0000	1,0000	0,0000	0,2270		0,227	

Desviación estándar ( $u$ ) máxima:  $u(x) = 0,0030$ .

**Tabla 16.** Datos del ELL en fracciones molares ( $x$ ), coeficientes de reparto ( $D$ ) y selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K para los líquidos iónicos imidazolio-bis(trifluorometilsulfonil)imida. El análisis de la composición de las fases se realizó por GC.

Alimento (composición global)		Fase orgánica (refinado)		Fase iónica (extracto)		$D_1$	$D_2$	$\alpha_{2,1}$
$x_1^0$	$x_2^0$	$x_1^I$	$x_2^I$	$x_1^{II}$	$x_2^{II}$			
{Heptano (1) + tolueno (2) + [mmim][Tf <sub>2</sub> N] (3)}								
0,4996	0,0000	1,0000	0,0000	0,0178	0,0000	0,018		
0,4863	0,0255	0,9703	0,0297	0,0186	0,0214	0,019	0,721	37,6
0,4728	0,0555	0,9343	0,0657	0,0162	0,0454	0,017	0,691	39,9
0,4416	0,1156	0,8636	0,1364	0,0174	0,0947	0,020	0,694	34,5
0,4091	0,1810	0,7826	0,2174	0,0164	0,1428	0,021	0,657	31,3
0,3568	0,2851	0,6579	0,3421	0,0154	0,2205	0,023	0,645	27,5
0,3065	0,3877	0,5326	0,4674	0,0147	0,2847	0,028	0,609	22,1
0,2792	0,4411	0,4736	0,5264	0,0151	0,3252	0,032	0,618	19,4
0,2299	0,5392	0,3676	0,6324	0,0129	0,3921	0,035	0,620	17,7
0,1764	0,6466	0,2558	0,7442	0,0124	0,4450	0,048	0,598	12,3
0,1259	0,7483	0,1660	0,8340	0,0107	0,5019	0,064	0,602	9,3
0,0000	0,8701	0,0000	1,0000	0,0000	0,5891		0,589	
{Heptano (1) + tolueno (2) + [emim][Tf <sub>2</sub> N] (3)}								
0,5017	0,0000	1,0000	0,0000	0,0251	0,0000	0,025		
0,4875	0,0278	0,9712	0,0288	0,0299	0,0269	0,031	0,934	30,3
0,4745	0,0557	0,9385	0,0615	0,0256	0,0501	0,027	0,815	29,9
0,4440	0,1173	0,8703	0,1297	0,0261	0,1051	0,030	0,810	27,0
0,4056	0,1938	0,7830	0,2170	0,0266	0,1706	0,034	0,786	23,1
0,3534	0,2974	0,6581	0,3419	0,0252	0,2494	0,038	0,729	19,0
0,3138	0,3743	0,5697	0,4303	0,0246	0,3111	0,043	0,723	16,7
0,2805	0,4404	0,4905	0,5095	0,0236	0,3558	0,048	0,698	14,5
0,2328	0,5359	0,3837	0,6163	0,0227	0,4240	0,059	0,688	11,6
0,1797	0,6427	0,2678	0,7322	0,0197	0,4802	0,074	0,656	8,9
0,1254	0,7502	0,1666	0,8334	0,0144	0,5258	0,086	0,631	7,3
0,0000	0,8511	0,0000	1,0000	0,0000	0,6341		0,634	
{Heptano (1) + tolueno (2) + [mpim][Tf <sub>2</sub> N] (3)}								
0,5012	0,0000	1,0000	0,0000	0,0409	0,0000	0,041		
0,4873	0,0279	0,9723	0,0277	0,0421	0,0281	0,043	1,014	23,4
0,4734	0,0556	0,9430	0,0570	0,0365	0,0542	0,039	0,951	24,6
0,4437	0,1171	0,8789	0,1211	0,0400	0,1133	0,046	0,936	20,6
0,4152	0,1748	0,8159	0,1841	0,0386	0,1661	0,047	0,902	19,1
0,3589	0,2862	0,6883	0,3117	0,0387	0,2615	0,056	0,839	14,9
0,3164	0,3690	0,5997	0,4003	0,0377	0,3382	0,063	0,845	13,4
0,2778	0,4468	0,5058	0,4942	0,0356	0,3965	0,070	0,802	11,4
0,2297	0,5418	0,3891	0,6109	0,0320	0,4561	0,082	0,747	9,1
0,1758	0,6492	0,2686	0,7314	0,0279	0,5182	0,104	0,709	6,8
0,1222	0,7562	0,1666	0,8334	0,0218	0,5819	0,131	0,698	5,3
0,0000	0,8510	0,0000	1,0000	0,0000	0,6750		0,675	

Desviación estándar ( $u$ ) máxima:  $u(x^I) = 0,0039$ ,  $u(x_1^{II}) = 0,0023$  y  $u(x_2^{II}) = 0,0448$ .

**Tabla 16 (continuación).** Datos del ELL en fracciones molares ( $x$ ), coeficientes de reparto ( $D$ ) y selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K para los líquidos iónicos imidazolio-bis(trifluorometilsulfonil)imida. El análisis de la composición de las fases se realizó por GC.

Alimento (composición global)		Fase orgánica (refinado)		Fase iónica (extracto)		$D_1$	$D_2$	$\alpha_{2,1}$
$x_1^0$	$x_2^0$	$x_1^I$	$x_2^I$	$x_1^{II}$	$x_2^{II}$			
{Heptano (1) + tolueno (2) + [amim][Tf <sub>2</sub> N] (3)}								
0,5028	0,0000	1,0000	0,0000	0,0323	0,0000	0,032		
0,4764	0,0266	0,9711	0,0289	0,0269	0,0246	0,028	0,851	30,7
0,4736	0,0556	0,9397	0,0603	0,0275	0,0511	0,029	0,847	29,0
0,4438	0,1161	0,8726	0,1274	0,0271	0,1052	0,031	0,826	26,6
0,4088	0,1854	0,7961	0,2039	0,0289	0,1673	0,036	0,821	22,6
0,3557	0,2932	0,6656	0,3344	0,0274	0,2496	0,041	0,746	18,1
0,3116	0,3811	0,5634	0,4366	0,0269	0,3184	0,048	0,729	15,3
0,2796	0,4445	0,4888	0,5112	0,0250	0,3633	0,051	0,711	13,9
0,2324	0,5368	0,3858	0,6142	0,0255	0,4325	0,066	0,704	10,7
0,1782	0,6398	0,2768	0,7232	0,0224	0,5080	0,081	0,702	8,7
0,1258	0,7498	0,1703	0,8297	0,0182	0,5564	0,107	0,671	6,3
0,0000	0,8510	0,0000	1,0000	0,0000	0,6315		0,632	
{Heptano (1) + tolueno (2) + [bmim][Tf <sub>2</sub> N] (3)}								
0,5014	0,0000	1,0000	0,0000	0,0540	0,0000	0,054		
0,4868	0,0288	0,9740	0,0260	0,0584	0,0312	0,060	1,200	20,0
0,4736	0,0556	0,9473	0,0527	0,0538	0,0581	0,057	1,102	19,4
0,4425	0,1168	0,8867	0,1133	0,0509	0,1199	0,057	1,058	18,4
0,4067	0,1892	0,8119	0,1881	0,0537	0,1901	0,066	1,011	15,3
0,3527	0,2973	0,6949	0,3051	0,0531	0,2905	0,076	0,952	12,5
0,3168	0,3679	0,6087	0,3913	0,0481	0,3464	0,079	0,885	11,2
0,2785	0,4441	0,5224	0,4776	0,0492	0,4126	0,094	0,864	9,2
0,2332	0,5349	0,4090	0,5910	0,0477	0,4757	0,117	0,805	6,9
0,1811	0,6387	0,2874	0,7126	0,0407	0,5410	0,142	0,759	5,4
0,1259	0,7488	0,1840	0,8160	0,0332	0,6416	0,180	0,786	4,4
0,0000	0,8511	0,0000	1,0000	0,0000	0,7273		0,727	
{Heptano (1) + tolueno (2) + [hmim][Tf <sub>2</sub> N] (3)}								
0,5015	0,0000	1,0000	0,0000	0,1375	0,0000	0,138		
0,5036	0,0287	0,9772	0,0228	0,1161	0,0335	0,119	1,469	12,4
0,4754	0,0558	0,9530	0,0470	0,1211	0,0623	0,127	1,326	10,4
0,4430	0,1171	0,9051	0,0949	0,1153	0,1328	0,127	1,399	11,0
0,4110	0,1821	0,8406	0,1594	0,1047	0,1984	0,125	1,245	10,0
0,3537	0,2946	0,7308	0,2692	0,1036	0,3115	0,142	1,157	8,2
0,3151	0,3717	0,6422	0,3578	0,0969	0,3809	0,151	1,065	7,1
0,2668	0,4683	0,5186	0,4814	0,0852	0,4588	0,164	0,953	5,8
0,2369	0,5276	0,4490	0,5510	0,0864	0,5110	0,192	0,927	4,8
0,1787	0,6435	0,3018	0,6982	0,0744	0,5971	0,247	0,855	3,5
0,1271	0,7464	0,1879	0,8121	0,0552	0,6685	0,294	0,823	2,8
0,0000	0,8510	0,0000	1,0000	0,0000	0,8068		0,807	

Desviación estándar ( $u$ ) máxima:  $u(x^I) = 0,0047$ ,  $u(x_1^{II}) = 0,0051$  y  $u(x_2^{II}) = 0,0496$ .



**Tabla 16 (continuación).** Datos del ELL en fracciones molares ( $x$ ), coeficientes de reparto ( $D$ ) y selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K para los líquidos iónicos imidazolio-bis(trifluorometilsulfonil)imida. El análisis de la composición de las fases se realizó por GC.

Alimento (composición global)		Fase orgánica (refinado)		Fase iónica (extracto)		$D_1$	$D_2$	$\alpha_{2,1}$
$x_1^0$	$x_2^0$	$x_1^I$	$x_2^I$	$x_1^{II}$	$x_2^{II}$			
{Heptano (1) + tolueno (2) + [edmim][Tf <sub>2</sub> N] (3)}								
0,5016	0,0000	1,0000	0,0000	0,0264	0,0000	0,026		
0,4883	0,0279	0,9698	0,0302	0,0219	0,0257	0,023	0,851	37,7
0,4634	0,0544	0,9422	0,0578	0,0222	0,0513	0,024	0,888	37,7
0,4386	0,1165	0,8748	0,1252	0,0236	0,1082	0,027	0,864	32,0
0,4074	0,1869	0,7930	0,2070	0,0214	0,1669	0,027	0,806	29,9
0,3505	0,3004	0,6525	0,3475	0,0210	0,2491	0,032	0,717	22,3
0,3100	0,3819	0,5607	0,4393	0,0212	0,3158	0,038	0,719	19,0
0,2781	0,4462	0,4830	0,5170	0,0192	0,3568	0,040	0,690	17,4
0,2334	0,5335	0,3852	0,6148	0,0189	0,4186	0,049	0,681	13,9
0,1791	0,6431	0,2687	0,7313	0,0157	0,4823	0,058	0,660	11,3
0,1274	0,7466	0,1806	0,8194	0,0140	0,5915	0,078	0,722	9,3
0,0000	0,8510	0,0000	1,0000	0,0000	0,6336		0,634	
{Heptano (1) + tolueno (2) + [pdmim][Tf <sub>2</sub> N] (3)}								
0,5033	0,0000	1,0000	0,0000	0,0295	0,0000	0,030		
0,4826	0,0279	0,9740	0,0260	0,0375	0,0297	0,039	1,142	29,7
0,4740	0,0556	0,9445	0,0555	0,0313	0,0558	0,033	1,005	30,3
0,4446	0,1155	0,8813	0,1187	0,0301	0,1125	0,034	0,948	27,7
0,4078	0,1889	0,7986	0,2014	0,0296	0,1768	0,037	0,878	23,7
0,3559	0,2925	0,6798	0,3202	0,0306	0,2646	0,045	0,826	18,4
0,3138	0,3758	0,5804	0,4196	0,0256	0,3284	0,044	0,783	17,7
0,2800	0,4439	0,4998	0,5002	0,0254	0,3787	0,051	0,757	14,9
0,2348	0,5338	0,3920	0,6080	0,0244	0,4346	0,062	0,715	11,5
0,1792	0,6424	0,2756	0,7244	0,0219	0,5086	0,079	0,702	8,8
0,1254	0,7499	0,1686	0,8314	0,0204	0,5522	0,121	0,664	5,5
0,0000	0,8515	0,0000	1,0000	0,0000	0,6958		0,696	
{Heptano (1) + tolueno (2) + [bdmim][Tf <sub>2</sub> N] (3)}								
0,5024	0,0000	1,0000	0,0000	0,0439	0,0000	0,044		
0,4878	0,0276	0,9757	0,0243	0,0490	0,0305	0,050	1,255	25,0
0,4749	0,0557	0,9482	0,0518	0,0473	0,0593	0,050	1,145	22,9
0,4429	0,1162	0,8828	0,1172	0,0418	0,1153	0,047	0,984	20,8
0,4073	0,1841	0,8207	0,1793	0,0424	0,1883	0,052	1,050	20,3
0,3545	0,2925	0,7053	0,2947	0,0413	0,2905	0,059	0,986	16,8
0,3125	0,3763	0,6056	0,3944	0,0404	0,3595	0,067	0,912	13,7
0,2804	0,4431	0,5263	0,4737	0,0389	0,4130	0,074	0,872	11,8
0,2306	0,5397	0,4110	0,5890	0,0357	0,4864	0,087	0,826	9,5
0,1778	0,6455	0,2856	0,7144	0,0297	0,5510	0,104	0,771	7,4
0,1258	0,7491	0,1813	0,8187	0,0232	0,6209	0,128	0,758	5,9
0,0000	0,8514	0,0000	1,0000	0,0000	0,7031		0,703	

Desviación estándar ( $u$ ) máxima:  $u(x^I) = 0,0037$ ,  $u(x_1^{II}) = 0,0030$  y  $u(x_2^{II}) = 0,0782$ .

**Tabla 17.** Datos del ELL en fracciones molares ( $x$ ), coeficientes de reparto ( $D_i$ ) y selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9). El análisis de la composición de las fases se realizó por GC.

[bpy][BF <sub>4</sub> ] en el disolvente	Fase orgánica (refinado)		Fase iónica (extracto)				$D_1$	$D_2$	$\alpha_{2,1}$
$\Phi_3$	$x_1^I$	$x_2^I$	$x_1^{II}$	$x_2^{II}$	$x_3^{II}$	$x_4^{II}$			
0,00	0,9512	0,0488	0,0476	0,0578	0,0000	0,8947	0,050	1,184	23,7
0,20	0,9478	0,0522	0,0438	0,0547	0,1846	0,7169	0,046	1,047	22,6
0,40	0,9431	0,0569	0,0326	0,0501	0,3642	0,5530	0,035	0,881	25,5
0,60	0,9378	0,0622	0,0230	0,0452	0,5603	0,3715	0,025	0,726	29,6
0,80	0,9269	0,0731	0,0123	0,0336	0,7643	0,1898	0,013	0,460	34,7
1,00	0,9222	0,0778	0,0060	0,0278	0,9662	0,0000	0,007	0,358	54,9

Desviación estándar ( $u$ ) máxima:  $u(x^I) = 0,0012$ ,  $u(x_1^{II}) = 0,0013$ ,  $u(x_2^{II}) = 0,0021$ .

**Tabla 18.** Datos del ELL en fracciones molares ( $x$ ), coeficientes de reparto ( $D_i$ ) y selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF<sub>4</sub>] (3) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9). El análisis de la composición de las fases se realizó por GC.

[bpy][BF <sub>4</sub> ] en el disolvente	Fase orgánica (refinado)		Fase iónica (extracto)				$D_1$	$D_2$	$\alpha_{2,1}$
$\Phi_3$	$x_1^I$	$x_2^I$	$x_1^{II}$	$x_2^{II}$	$x_3^{II}$	$x_4^{II}$			
0,00	0,9589	0,0411	0,0719	0,0635	0,0000	0,8645	0,075	1,547	20,6
0,20	0,9530	0,0470	0,0525	0,0586	0,1835	0,7055	0,055	1,247	22,6
0,40	0,9466	0,0534	0,0399	0,0537	0,3611	0,5453	0,042	1,005	23,9
0,60	0,9389	0,0611	0,0247	0,0461	0,5547	0,3745	0,026	0,754	28,7
0,80	0,9289	0,0711	0,0125	0,0356	0,7618	0,1901	0,013	0,500	37,1
1,00	0,9196	0,0804	0,0056	0,0250	0,9694	0,0000	0,006	0,311	50,8

Desviación estándar ( $u$ ) máxima:  $u(x^I) = 0,0011$ ,  $u(x_1^{II}) = 0,0009$  y  $u(x_2^{II}) = 0,0018$ .

**Tabla 19.** Datos del ELL en fracciones molares ( $x$ ), coeficientes de reparto ( $D_i$ ) y selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9). El análisis de la composición de las fases se realizó por GC.

[4bmpy][Tf <sub>2</sub> N] en el disolvente	Fase orgánica (refinado)		Fase iónica (extracto)				$D_1$	$D_2$	$\alpha_{2,1}$
$\Phi_3$	$x_1^I$	$x_2^I$	$x_1^{II}$	$x_2^{II}$	$x_3^{II}$	$x_4^{II}$			
0,00	0,9136	0,0864	0,0032	0,0180	0,0000	0,9788	0,004	0,208	59,0
0,20	0,9208	0,0792	0,0094	0,0267	0,1935	0,7705	0,010	0,337	33,1
0,40	0,9303	0,0697	0,0198	0,0372	0,3777	0,5653	0,021	0,534	25,1
0,60	0,9389	0,0611	0,0348	0,0462	0,5542	0,3647	0,037	0,757	20,4
0,80	0,9471	0,0529	0,0477	0,0538	0,7195	0,1790	0,050	1,016	20,1
1,00	0,9562	0,0438	0,0655	0,0616	0,8729	0,0000	0,068	1,408	20,6

Desviación estándar ( $u$ ) máxima:  $u(x^I) = 0,0008$ ,  $u(x_1^{II}) = 0,0023$  y  $u(x_2^{II}) = 0,0041$ .

**Tabla 20.** Datos del ELL en fracciones molares ( $x$ ), coeficientes de reparto ( $D_i$ ) y selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) del sistema {heptano (1) + tolueno (2) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (3) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (4)} a 313,2 K (10,5% molar de tolueno en el alimento, relación molar disolvente/alimento de 0,9). El análisis de la composición de las fases se realizó por GC.

[4bmpy][Tf <sub>2</sub> N] en el disolvente	Fase orgánica (refinado)		Fase iónica (extracto)				$D_1$	$D_2$	$\alpha_{2,1}$
$\Phi_3$	$x_1^I$	$x_2^I$	$x_1^{II}$	$x_2^{II}$	$x_3^{II}$	$x_4^{II}$			
0,00	0,9141	0,0859	0,0051	0,0248	0,0000	0,9701	0,006	0,288	51,8
0,20	0,9248	0,0752	0,0103	0,0309	0,1918	0,7670	0,011	0,411	36,9
0,40	0,9343	0,0657	0,0201	0,0414	0,3765	0,5621	0,021	0,631	29,4
0,60	0,9425	0,0575	0,0334	0,0496	0,5506	0,3664	0,035	0,863	24,4
0,80	0,9506	0,0494	0,0500	0,0571	0,7159	0,1770	0,053	1,155	22,0
1,00	0,9559	0,0441	0,0571	0,0615	0,8814	0,0000	0,060	1,394	23,3

Desviación estándar ( $u$ ) máxima:  $u(x^I) = 0,0016$ ,  $u(x_1^{II}) = 0,0023$  y  $u(x_2^{II}) = 0,0034$ .

**Tabla 21.** Datos del ELL en fracciones molares ( $x$ ), coeficientes de reparto ( $D_i$ ) y selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K para los sistemas pseudoternarios {heptano (1) + tolueno (2) + líquido iónico 1 (3) + líquido iónico 2 (4)} para una composición determinada de la mezcla disolvente ( $\Phi$ ). El análisis de la composición de las fases se realizó por GC.

Alimento (composición global)		Fase orgánica (refinado)		Fase iónica (extracto)		$D_1$	$D_2$	$\alpha_{2,1}$
$x_1^0$	$x_2^0$	$x_1^I$	$x_2^I$	$x_1^{II}$	$x_2^{II}$			
{Heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF <sub>4</sub> ] (3) + [bpy][Tf <sub>2</sub> N] (4)}, $\Phi_3 = 0,7$ .								
0,5020	0,0000	1,0000	0,0000	0,0081	0,0000	0,008		
0,4882	0,0263	0,9656	0,0344	0,0148	0,0182	0,015	0,529	34,5
0,4749	0,0534	0,9297	0,0703	0,0148	0,0364	0,016	0,518	32,5
0,4449	0,1151	0,8443	0,1557	0,0148	0,0715	0,017	0,459	26,2
0,4054	0,1922	0,7407	0,2593	0,0127	0,1137	0,017	0,438	25,6
0,3502	0,3007	0,6035	0,3965	0,0126	0,1731	0,021	0,437	20,9
0,3118	0,3782	0,5203	0,4797	0,0138	0,2331	0,026	0,486	18,3
0,2780	0,4457	0,4315	0,5685	0,0108	0,2318	0,025	0,408	16,3
0,2312	0,5389	0,3316	0,6684	0,0092	0,2524	0,028	0,378	13,6
0,1754	0,6501	0,2283	0,7717	0,0071	0,2623	0,031	0,340	10,9
0,1248	0,7510	0,1520	0,8480	0,0065	0,3286	0,043	0,388	9,1
0,0000	0,8516	0,0000	1,0000	0,0000	0,6560		0,656	

Desviación estándar ( $u$ ) máxima:  $u(x^I) = 0,0010$ ,  $u(x_1^{II}) = 0,0012$  y  $u(x_2^{II}) = 0,0199$ .

**Tabla 21 (continuación).** Datos del ELL en fracciones molares ( $x$ ), coeficientes de reparto ( $D_i$ ) y selectividades ( $\alpha_{2,1}$ ) a 313,2 K para los sistemas pseudoternarios {heptano (1) + tolueno (2) + líquido iónico 1 (3) + líquido iónico 2 (4)} para una composición determinada de la mezcla disolvente ( $\Phi$ ). El análisis de la composición de las fases se realizó por GC.

Alimento (composición global)		Fase orgánica (refinado)		Fase iónica (extracto)		$D_1$	$D_2$	$\alpha_{2,1}$
$x_1^0$	$x_2^0$	$x_1^I$	$x_2^I$	$x_1^{II}$	$x_2^{II}$			
{Heptano (1) + tolueno (2) + [bpy][BF <sub>4</sub> ] (3) + [4bmpy][Tf <sub>2</sub> N] (4)}, $\Phi_3 = 0,7$ .								
0,5002	0,0000	1,0000	0,0000	0,0115	0,0000	0,012		
0,4866	0,0295	0,9657	0,0343	0,0206	0,0248	0,021	0,723	33,9
0,4761	0,0536	0,9335	0,0665	0,0173	0,0406	0,018	0,611	32,9
0,4443	0,1150	0,8591	0,1409	0,0182	0,0884	0,021	0,627	29,6
0,4051	0,1904	0,7663	0,2337	0,0193	0,1441	0,025	0,617	24,5
0,3529	0,2924	0,6394	0,3606	0,0180	0,2127	0,028	0,590	21,0
0,3087	0,3841	0,5312	0,4688	0,0177	0,2734	0,033	0,583	17,5
0,2762	0,4493	0,4559	0,5441	0,0170	0,3125	0,037	0,574	15,4
0,2313	0,5385	0,3574	0,6426	0,0156	0,3603	0,044	0,561	12,8
0,1771	0,6461	0,2502	0,7498	0,0136	0,4142	0,054	0,552	10,2
0,1243	0,7506	0,1567	0,8433	0,0095	0,4212	0,061	0,499	8,2
0,0000	0,8512	0,0000	1,0000	0,0000	0,6033		0,603	
{Heptano (1) + tolueno (2) + {[4bmpy][Tf <sub>2</sub> N] (3) + [emim][C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>4</sub> ] (4)}, $\Phi_3 = 0,5$ .								
0,5015	0,0000	1,0000	0,0000	0,0358	0,0000	0,036		
0,4884	0,0283	0,9676	0,0324	0,0286	0,0243	0,029	0,750	25,4
0,4748	0,0534	0,9371	0,0629	0,0304	0,0443	0,032	0,704	21,7
0,4438	0,1151	0,8640	0,1360	0,0297	0,0944	0,034	0,694	20,2
0,4134	0,1755	0,7934	0,2066	0,0295	0,1440	0,037	0,697	18,7
0,3655	0,2723	0,6748	0,3252	0,0271	0,2144	0,040	0,659	16,4
0,3144	0,3692	0,5535	0,4465	0,0269	0,2762	0,049	0,619	12,7
0,2793	0,4431	0,4698	0,5302	0,0259	0,3272	0,055	0,617	11,2
0,2401	0,5214	0,3676	0,6324	0,0196	0,3295	0,053	0,521	9,8
0,1770	0,6489	0,2414	0,7586	0,0158	0,3742	0,066	0,493	7,5
0,1235	0,7526	0,1573	0,8427	0,0135	0,4590	0,086	0,545	6,4
0,0000	0,8509	0,0000	1,0000	0,0000	0,5682		0,568	
{Heptano (1) + tolueno (2) + {[4bmpy][Tf <sub>2</sub> N] (3) + [emim][CHF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ] (4)}, $\Phi_3 = 0,3$ .								
0,5014	0,0000	1,0000	0,0000	0,0178	0,0000	0,018		
0,4883	0,0263	0,9655	0,0345	0,0150	0,0181	0,016	0,525	33,8
0,4745	0,0534	0,9281	0,0719	0,0136	0,0346	0,015	0,481	32,8
0,4439	0,1151	0,8493	0,1507	0,0145	0,0774	0,017	0,514	30,1
0,4062	0,1902	0,7545	0,2455	0,0159	0,1281	0,021	0,522	24,8
0,3514	0,2984	0,6263	0,3737	0,0143	0,2060	0,023	0,551	24,1
0,3102	0,3835	0,5242	0,4758	0,0155	0,2563	0,030	0,539	18,2
0,2767	0,4483	0,4518	0,5482	0,0152	0,2991	0,034	0,546	16,2
0,2303	0,5419	0,3565	0,6435	0,0164	0,3696	0,046	0,574	12,5
0,1753	0,6502	0,2439	0,7561	0,0119	0,3980	0,049	0,526	10,8
0,1221	0,7564	0,1522	0,8478	0,0087	0,4114	0,057	0,485	8,5
0,0000	0,8510	0,0000	1,0000	0,0000	0,4969		0,497	

Desviación estándar ( $u$ ) máxima:  $u(x^I) = 0,0023$ ;  $u(x_1^{II}) = 0,0012$ ;  $u(x_2^{II}) = 0,0098$ .



**Propiedades físicas experimentales,  
propiedades de exceso y parámetros de  
ajuste a las ecuaciones de Redlich–Kister**



**Tabla 1.** Densidad ( $\rho$ ) y volumen de exceso ( $V^E$ ) de la mezcla binaria de líquidos iónicos {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} en función de la fracción molar de [bpy][BF<sub>4</sub>] ( $\phi_1$ ) en la mezcla y la temperatura.

$\phi_1$	$T, K$						
	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15
	$\rho, g \cdot cm^{-3}$						
0,0000	1,45331	1,44398	1,43467	1,42541	1,41621	1,40705	1,39795
0,0533	1,44496	1,43583	1,42681	1,41765	1,40854	1,39937	1,39043
0,1178	1,43294	1,42419	1,41566	1,40673	1,39783	1,38889	1,38015
0,2357	1,40837	1,40192	1,39344	1,38499	1,37646	1,36786	1,35919
0,3477	1,38448	1,37732	1,37011	1,36243	1,35451	1,34623	1,33765
0,4571	1,37116	1,36366	1,35642	1,34954	1,34062	1,33386	1,32701
0,5673	1,34954	1,34598	1,34324	1,33677	1,32927	1,32057	1,31094
0,6783	1,31620	1,31376	1,31023	1,30444	1,29756	1,28930	1,28012
0,7838	1,27246	1,26749	1,26211	1,25599	1,25020	1,24359	1,23615
0,8881	1,23880	1,23199	1,22602	1,22065	1,21334	1,20564	1,19994
0,9558	1,22642	1,22080	1,21437	1,20767	1,20100	1,19530	1,18751
1,0000	1,21713	1,21028	1,20347	1,19668	1,18992	1,18320	1,17653
	$V^E, cm^3 \cdot mol^{-1}$						
0,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,0533	0,03	0,01	-0,03	-0,03	-0,03	-0,01	-0,03
0,1178	0,34	0,27	0,17	0,14	0,13	0,12	0,09
0,2357	1,12	0,67	0,61	0,54	0,50	0,48	0,49
0,3477	1,59	1,33	1,08	0,92	0,82	0,78	0,82
0,4571	-0,09	-0,25	-0,46	-0,73	-0,63	-0,92	-1,18
0,5673	-0,66	-1,45	-2,39	-2,70	-2,82	-2,74	-2,47
0,6783	0,24	-0,65	-1,38	-1,73	-1,90	-1,83	-1,59
0,7838	2,56	2,16	1,83	1,62	1,36	1,24	1,27
0,8881	2,70	2,67	2,50	2,23	2,29	2,42	2,21
0,9558	1,01	0,81	0,74	0,71	0,67	0,49	0,66
1,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

**Tabla 2.** Parámetros de ajuste ( $A_0, A_1, A_2, A_3, A_4$ ) y desviación estándar ( $\sigma$ ) de la ecuación de Redlich-Kister para el volumen de exceso ( $V^E$ ) de la mezcla binaria {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} en función de la temperatura.

$T, K$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma$
	$V^E, cm^3 \cdot mol^{-1}$					
293,15	-1,72	-10,05	52,62	41,03	-42,08	0,47
303,15	-3,65	-13,81	48,23	47,27	-33,43	0,56
313,15	-5,99	-18,43	52,09	54,44	-36,58	0,57
323,15	-7,15	-19,58	53,18	54,51	-38,02	0,65
333,15	-7,20	-20,91	48,40	56,53	-30,81	0,66
343,15	-7,58	-19,77	50,82	53,94	-34,11	0,73
353,15	-7,42	-17,82	51,76	50,12	-36,82	0,89



**Tabla 3.** Densidad ( $\rho$ ) y volumen de exceso ( $V^E$ ) de la mezcla binaria de líquidos iónicos {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} en función de la fracción molar de [bpy][BF<sub>4</sub>] ( $\phi_1$ ) en la mezcla y la temperatura.

$\phi_1$	$T, K$						
	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15
	$\rho, g \cdot cm^{-3}$						
0,0000	1,41665	1,40734	1,39806	1,38883	1,37965	1,37053	1,36146
0,0575	1,41036	1,40127	1,39211	1,38299	1,37391	1,36482	1,35583
0,1136	1,40346	1,39440	1,38543	1,37648	1,36756	1,35866	1,34980
0,2311	1,38895	1,38037	1,37205	1,36338	1,35474	1,34607	1,33740
0,3515	1,37456	1,36760	1,36157	1,35322	1,34501	1,33622	1,32736
0,4566	1,36024	1,35496	1,35025	1,34208	1,33374	1,32509	1,31607
0,5692	1,33171	1,32764	1,32240	1,31641	1,30992	1,30214	1,29361
0,6730	1,30095	1,29856	1,29581	1,29236	1,28690	1,27986	1,27048
0,7836	1,26987	1,26323	1,25733	1,25117	1,24499	1,23931	1,23208
0,8890	1,24774	1,24140	1,23511	1,22793	1,22094	1,21415	1,20735
0,9535	1,23168	1,22476	1,21788	1,21060	1,20323	1,19646	1,18971
1,0000	1,21713	1,21028	1,20347	1,19668	1,18992	1,18320	1,17653
	$V^E, cm^3 \cdot mol^{-1}$						
0,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,0575	-0,17	-0,20	-0,20	-0,21	-0,21	-0,20	-0,20
0,1136	-0,23	-0,25	-0,28	-0,30	-0,32	-0,33	-0,34
0,2311	-0,58	-0,65	-0,77	-0,82	-0,86	-0,88	-0,90
0,3515	-1,34	-1,69	-2,21	-2,29	-2,39	-2,36	-2,30
0,4566	-1,96	-2,56	-3,27	-3,35	-3,39	-3,36	-3,25
0,5692	-0,62	-1,36	-1,90	-2,30	-2,62	-2,69	-2,62
0,6730	0,89	-0,05	-0,94	-1,72	-2,15	-2,31	-2,03
0,7836	1,63	1,50	1,23	1,02	0,80	0,51	0,49
0,8890	0,57	0,43	0,29	0,29	0,27	0,22	0,18
0,9535	0,06	0,05	0,03	0,08	0,15	0,14	0,12
1,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

**Tabla 4.** Parámetros de ajuste ( $A_0, A_1, A_2, A_3, A_4$ ) y desviación estándar ( $\sigma$ ) de la ecuación de Redlich-Kister para el volumen de exceso ( $V^E$ ) de la mezcla binaria {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} en función de la temperatura.

$T, K$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma$
	$V^E, cm^3 \cdot mol^{-1}$					
293,15	-5,94	16,54	46,58	-17,98	-53,43	0,54
303,15	-8,93	13,00	54,06	-12,54	-58,77	0,69
313,15	-11,81	11,11	58,25	-10,46	-59,57	0,56
323,15	-12,92	6,50	55,68	-2,32	-52,66	0,47
333,15	-13,66	3,70	53,21	2,50	-47,04	0,35
343,15	-13,62	2,07	48,67	4,31	-41,16	0,42
353,15	-13,09	3,13	47,52	2,19	-41,35	0,39

**Tabla 5.** Densidad ( $\rho$ ) y volumen de exceso ( $V^E$ ) de la mezcla binaria de líquidos iónicos {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (1) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (2)} en función de la fracción molar de [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] ( $\phi_1$ ) en la mezcla y la temperatura.

$\phi_1$	$T, K$						
	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15
	$\rho, g \cdot cm^{-3}$						
0,0000	1,24186	1,23506	1,22828	1,22154	1,21484	1,20819	1,20158
0,0513	1,25488	1,24792	1,24098	1,23407	1,22721	1,22039	1,21362
0,1140	1,27007	1,26294	1,25581	1,24871	1,24165	1,23464	1,22767
0,2224	1,29456	1,28704	1,27954	1,27201	1,26457	1,25716	1,24981
0,3337	1,31735	1,30953	1,30167	1,29382	1,28604	1,27825	1,27029
0,4420	1,33755	1,32942	1,32123	1,31298	1,30455	1,29622	1,28801
0,5521	1,35641	1,34800	1,33954	1,33106	1,32251	1,31376	1,30488
0,6659	1,37372	1,36511	1,35647	1,34787	1,33925	1,33065	1,32204
0,7740	1,38932	1,38045	1,37158	1,36276	1,35394	1,34511	1,33627
0,8823	1,40271	1,39355	1,38435	1,37534	1,36631	1,35730	1,34785
0,9525	1,41125	1,40204	1,39285	1,38370	1,37460	1,36544	1,35643
1,0000	1,41665	1,40734	1,39806	1,38883	1,37965	1,37053	1,36146
	$V^E, cm^3 \cdot mol^{-1}$						
0,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,0513	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,12
0,1140	0,25	0,24	0,24	0,24	0,23	0,23	0,23
0,2224	0,35	0,35	0,35	0,36	0,37	0,37	0,38
0,3337	0,38	0,37	0,38	0,39	0,40	0,42	0,48
0,4420	0,35	0,34	0,36	0,40	0,47	0,55	0,60
0,5521	0,25	0,25	0,27	0,30	0,35	0,45	0,60
0,6659	0,22	0,21	0,21	0,21	0,23	0,25	0,29
0,7740	0,06	0,06	0,06	0,06	0,07	0,09	0,13
0,8823	0,10	0,11	0,14	0,14	0,15	0,17	0,31
0,9525	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,05
1,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

**Tabla 6.** Parámetros de ajuste ( $A_0, A_1, A_2, A_3, A_4$ ) y desviación estándar ( $\sigma$ ) de la ecuación de Redlich-Kister para el volumen de exceso ( $V^E$ ) de la mezcla binaria {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (1) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (2)} en función de la temperatura.

$T, K$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma$
	$V^E, cm^3 \cdot mol^{-1}$					
293,15	1,24	-1,37	-0,13	0,29	1,07	0,26
303,15	1,23	-1,42	-0,16	0,48	1,14	0,31
313,15	1,29	-1,49	-0,43	0,81	1,58	0,35
323,15	1,41	-1,60	-0,90	0,99	1,99	0,35
333,15	1,65	-1,63	-2,12	1,20	3,36	0,36
343,15	1,99	-1,59	-3,73	1,42	5,37	0,27
353,15	2,37	-1,60	-4,98	2,34	7,38	0,32

**Tabla 7.** Densidad ( $\rho$ ) y volumen de exceso ( $V^E$ ) de la mezcla binaria de líquidos iónicos {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (1) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (2)} en función de la fracción molar de [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] ( $\phi_1$ ) en la mezcla y la temperatura.

$\phi_1$	$T, K$						
	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15
	$\rho, g \cdot cm^{-3}$						
0,0000	1,43584	1,42744	1,41904	1,41067	1,40233	1,39402	1,38576
0,0504	1,43422	1,42575	1,41727	1,40883	1,40042	1,39206	1,38373
0,1120	1,43251	1,42397	1,41542	1,40690	1,39842	1,38998	1,38159
0,2211	1,42986	1,42119	1,41252	1,40389	1,39530	1,38666	1,37807
0,3324	1,42706	1,41827	1,40948	1,40074	1,39184	1,38319	1,37438
0,4432	1,42457	1,41558	1,40649	1,39741	1,38870	1,37995	1,37119
0,5529	1,42266	1,41366	1,40466	1,39564	1,38669	1,37786	1,36902
0,6631	1,42095	1,41190	1,40281	1,39375	1,38470	1,37577	1,36694
0,7740	1,41927	1,41001	1,40096	1,39187	1,38283	1,37379	1,36475
0,8828	1,41800	1,40877	1,39957	1,39041	1,38122	1,37216	1,36306
0,9517	1,41726	1,40798	1,39871	1,38949	1,38021	1,37115	1,36200
1,0000	1,41665	1,40734	1,39806	1,38883	1,37965	1,37053	1,36146
	$V^E, cm^3 \cdot mol^{-1}$						
0,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,0504	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04
0,1120	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
0,2211	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,06	0,07
0,3324	0,10	0,10	0,10	0,11	0,14	0,14	0,18
0,4432	0,15	0,17	0,21	0,25	0,24	0,24	0,25
0,5529	0,13	0,14	0,14	0,16	0,17	0,18	0,19
0,6631	0,11	0,11	0,11	0,12	0,14	0,14	0,14
0,7740	0,10	0,12	0,11	0,11	0,11	0,12	0,14
0,8828	0,04	0,04	0,04	0,04	0,06	0,06	0,08
0,9517	0,00	0,00	0,01	0,01	0,04	0,03	0,06
1,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

**Tabla 8.** Parámetros de ajuste ( $A_0, A_1, A_2, A_3, A_4$ ) y desviación estándar ( $\sigma$ ) de la ecuación de Redlich-Kister para el volumen de exceso ( $V^E$ ) de la mezcla binaria {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (1) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (2)} en función de la temperatura.

$T, K$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma$
	$V^E, cm^3 \cdot mol^{-1}$					
293,15	0,57	0,24	-0,73	-0,37	0,75	0,30
303,15	0,59	0,24	-0,73	-0,32	0,73	0,33
313,15	0,69	0,13	-1,49	-0,17	1,68	0,30
323,15	0,81	0,11	-2,16	-0,12	2,46	0,30
333,15	0,85	0,00	-2,19	0,29	2,74	0,19
343,15	0,85	0,03	-1,81	0,19	2,17	0,18
353,15	0,90	-0,22	-1,64	0,89	2,17	0,21

**Tabla 9.** Viscosidad ( $\eta$ ) y viscosidad de exceso ( $\Delta\eta$ ) de la mezcla binaria de líquidos iónicos {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} en función de la fracción molar de [bpy][BF<sub>4</sub>] ( $\phi_1$ ) en la mezcla y la temperatura.

$\phi_1$	$T, K$						
	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15
$\eta, \text{mPa}\cdot\text{s}$							
0,0000	77,77	49,43	33,77	24,19	17,94	13,74	10,88
0,0533	82,17	51,99	34,97	24,96	18,45	14,13	11,13
0,1178	85,07	54,05	36,34	25,78	19,15	14,54	11,47
0,2357	92,16	58,16	39,05	27,66	20,46	15,46	12,14
0,3477	99,98	63,12	42,47	29,77	21,83	16,36	12,77
0,4571	114,09	71,57	46,85	32,11	23,26	17,49	13,39
0,5673	122,16	75,72	48,43	33,30	23,82	17,64	13,67
0,6783	137,92	82,61	53,09	35,72	25,48	18,70	14,37
0,7838	155,70	91,21	57,58	38,56	27,29	19,94	15,20
0,8881	177,07	104,96	66,19	44,08	30,69	22,05	16,74
0,9558	204,18	115,29	70,50	46,07	31,89	22,89	17,15
1,0000	227,13	123,65	74,81	48,08	32,98	23,79	17,66
$\Delta\eta, \text{mPa}\cdot\text{s}$							
0,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,0533	-3,56	-1,39	-0,99	-0,51	-0,29	-0,15	-0,12
0,1178	-10,29	-4,12	-2,27	-1,23	-0,56	-0,38	-0,22
0,2357	-20,82	-8,77	-4,39	-2,16	-1,02	-0,65	-0,34
0,3477	-29,73	-12,11	-5,57	-2,73	-1,34	-0,87	-0,47
0,4571	-31,95	-11,78	-5,68	-3,00	-1,56	-0,84	-0,59
0,5673	-40,34	-15,81	-6,62	-4,45	-2,65	-1,80	-1,05
0,6783	-41,17	-17,17	-8,52	-4,68	-2,66	-1,86	-1,11
0,7838	-39,13	-16,39	-8,36	-4,35	-2,44	-1,67	-0,99
0,8881	-33,34	-10,39	-4,03	-1,33	-0,61	-0,61	-0,16
0,9558	-16,35	-5,08	-2,50	-0,96	-0,42	-0,45	-0,21
1,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

**Tabla 10.** Parámetros de ajuste ( $A_0, A_1, A_2, A_3, A_4$ ) y desviación estándar ( $\sigma$ ) de la ecuación de Redlich-Kister para la viscosidad de exceso ( $\Delta\eta$ ) de la mezcla binaria {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [bpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} en función de la temperatura.

$T, K$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma$
$\Delta\eta, \text{Pa}\cdot\text{s}$						
293,15	$-1,44\cdot 10^{-1}$	$-7,30\cdot 10^{-2}$	$-9,16\cdot 10^{-2}$	$-1,22\cdot 10^{-1}$	$-2,66\cdot 10^{-2}$	0,06
303,15	$-5,49\cdot 10^{-2}$	$-3,93\cdot 10^{-2}$	$-8,50\cdot 10^{-2}$	$-8,55\cdot 10^{-3}$	$8,81\cdot 10^{-2}$	0,06
313,15	$-2,80\cdot 10^{-2}$	$-2,65\cdot 10^{-2}$	$-3,71\cdot 10^{-2}$	$1,74\cdot 10^{-2}$	$4,18\cdot 10^{-2}$	0,16
323,15	$-1,46\cdot 10^{-2}$	$-1,76\cdot 10^{-2}$	$-2,15\cdot 10^{-2}$	$2,17\cdot 10^{-2}$	$3,30\cdot 10^{-2}$	0,48
333,15	$-8,15\cdot 10^{-3}$	$-1,24\cdot 10^{-2}$	$-9,85\cdot 10^{-3}$	$1,70\cdot 10^{-2}$	$1,80\cdot 10^{-2}$	0,27
343,15	$-5,15\cdot 10^{-3}$	$-8,71\cdot 10^{-3}$	$-8,10\cdot 10^{-3}$	$9,85\cdot 10^{-3}$	$1,13\cdot 10^{-2}$	0,45
353,15	$-3,20\cdot 10^{-3}$	$-5,81\cdot 10^{-3}$	$-3,39\cdot 10^{-3}$	$8,33\cdot 10^{-3}$	$6,61\cdot 10^{-3}$	0,34

**Tabla 11.** Viscosidad ( $\eta$ ) y viscosidad de exceso ( $\Delta\eta$ ) de la mezcla binaria de líquidos iónicos {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} en función de la fracción molar de [bpy][BF<sub>4</sub>] ( $\phi_1$ ) en la mezcla y la temperatura.

$\phi_1$	$T, K$						
	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15
$\eta, \text{mPa}\cdot\text{s}$							
0,0000	70,61	45,21	30,64	21,79	16,15	12,31	9,75
0,0575	75,26	47,33	31,86	22,56	16,79	12,76	10,10
0,1136	77,81	49,02	33,05	23,53	17,50	13,34	10,51
0,2311	88,74	55,49	37,04	26,13	19,28	14,57	11,42
0,3515	101,09	63,28	42,26	29,16	21,66	16,05	12,46
0,4566	115,14	72,75	47,52	32,66	23,50	17,40	13,42
0,5692	137,13	83,17	52,95	35,68	25,34	18,59	14,24
0,6730	154,65	90,85	56,59	38,80	26,95	19,38	14,89
0,7836	170,90	96,91	59,61	40,88	28,36	20,48	15,51
0,8890	192,16	108,62	66,90	44,10	30,64	22,14	16,64
0,9535	216,08	118,84	72,55	46,91	32,19	22,97	17,23
1,0000	227,13	123,65	74,81	48,08	32,98	23,79	17,66
$\Delta\eta, \text{mPa}\cdot\text{s}$							
0,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,0575	-4,35	-2,39	-1,31	-0,74	-0,33	-0,21	-0,11
0,1136	-10,58	-5,10	-2,61	-1,25	-0,56	-0,27	-0,14
0,2311	-18,03	-7,84	-3,80	-1,74	-0,75	-0,39	-0,16
0,3515	-24,54	-9,49	-3,90	-1,87	-0,40	-0,30	-0,07
0,4566	-26,93	-8,27	-3,29	-1,13	-0,33	-0,15	0,06
0,5692	-22,56	-6,68	-2,83	-1,07	-0,38	-0,26	-0,01
0,6730	-21,29	-7,14	-3,78	-0,68	-0,53	-0,65	-0,18
0,7836	-22,36	-9,77	-5,65	-1,51	-0,97	-0,82	-0,44
0,8890	-17,59	-6,32	-3,01	-1,06	-0,47	-0,37	-0,14
0,9535	-3,76	-1,16	-0,21	0,06	-0,01	-0,29	-0,06
1,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

**Tabla 12.** Parámetros de ajuste ( $A_0, A_1, A_2, A_3, A_4$ ) y desviación estándar ( $\sigma$ ) de la ecuación de Redlich-Kister para la viscosidad de exceso ( $\Delta\eta$ ) de la mezcla binaria {[bpy][BF<sub>4</sub>] (1) + [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (2)} en función de la temperatura.

$T, K$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma$
$\Delta\eta, \text{Pa}\cdot\text{s}$						
293,15	$-9,74 \cdot 10^{-2}$	$1,66 \cdot 10^{-2}$	$-8,44 \cdot 10^{-2}$	$-8,92 \cdot 10^{-2}$	$6,55 \cdot 10^{-2}$	0,18
303,15	$-2,87 \cdot 10^{-2}$	$9,48 \cdot 10^{-3}$	$-1,01 \cdot 10^{-1}$	$-2,81 \cdot 10^{-2}$	$9,88 \cdot 10^{-2}$	0,21
313,15	$-1,09 \cdot 10^{-2}$	$-3,69 \cdot 10^{-3}$	$-7,66 \cdot 10^{-2}$	$1,85 \cdot 10^{-3}$	$8,23 \cdot 10^{-2}$	0,28
323,15	$-4,05 \cdot 10^{-3}$	$5,10 \cdot 10^{-3}$	$-2,30 \cdot 10^{-2}$	$-4,55 \cdot 10^{-3}$	$2,01 \cdot 10^{-2}$	0,41
333,15	$-9,62 \cdot 10^{-4}$	$-1,50 \cdot 10^{-3}$	$-1,71 \cdot 10^{-2}$	$3,63 \cdot 10^{-3}$	$1,68 \cdot 10^{-2}$	0,32
343,15	$-7,56 \cdot 10^{-4}$	$-2,45 \cdot 10^{-3}$	$-1,21 \cdot 10^{-2}$	$2,06 \cdot 10^{-3}$	$1,08 \cdot 10^{-2}$	0,27
353,15	$2,23 \cdot 10^{-4}$	$-1,28 \cdot 10^{-3}$	$-8,61 \cdot 10^{-3}$	$1,62 \cdot 10^{-3}$	$8,64 \cdot 10^{-3}$	0,58

**Tabla 13.** Viscosidad ( $\eta$ ) y viscosidad de exceso ( $\Delta\eta$ ) de la mezcla binaria de líquidos iónicos {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (1) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (2)} en función de la fracción molar de [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] ( $\Phi_1$ ) en la mezcla y la temperatura.

$\Phi_1$	$T, K$						
	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15
$\eta, \text{mPa}\cdot\text{s}$							
0,0000	122,07	75,10	49,84	35,34	25,93	19,36	15,12
0,0513	133,51	81,05	53,14	36,85	26,72	19,90	15,45
0,1140	141,57	85,47	55,66	38,35	27,69	20,55	15,87
0,2224	149,58	89,60	57,89	39,64	28,44	21,00	16,13
0,3337	150,78	90,05	58,12	39,76	28,46	20,99	16,10
0,4420	145,02	86,50	55,87	38,23	27,39	20,18	15,50
0,5521	132,86	79,81	51,66	35,50	25,51	18,86	14,55
0,6659	116,76	70,85	46,22	31,87	23,05	17,14	13,28
0,7740	100,79	62,16	41,11	28,62	20,93	15,65	12,20
0,8823	86,79	53,98	36,01	25,31	18,65	14,04	11,02
0,9525	78,67	49,27	32,99	23,26	17,23	13,04	10,28
1,0000	70,61	45,21	30,64	21,79	16,15	12,31	9,75
$\Delta\eta, \text{mPa}\cdot\text{s}$							
0,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,0513	14,08	7,49	4,29	2,20	1,29	0,90	0,60
0,1140	25,37	13,79	8,01	4,55	2,88	2,00	1,37
0,2224	38,96	21,15	12,33	7,32	4,69	3,21	2,21
0,3337	45,89	24,93	14,69	8,94	5,79	3,98	2,77
0,4420	45,70	24,62	14,51	8,88	5,78	3,93	2,76
0,5521	39,20	21,22	12,42	7,65	4,98	3,39	2,39
0,6659	28,96	15,65	9,17	5,55	3,64	2,47	1,74
0,7740	18,55	10,20	6,13	3,77	2,57	1,74	1,24
0,8823	10,12	5,26	3,11	1,93	1,35	0,90	0,63
0,9525	5,61	2,64	1,44	0,82	0,62	0,39	0,27
1,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

**Tabla 14.** Parámetros de ajuste ( $A_0, A_1, A_2, A_3, A_4$ ) y desviación estándar ( $\sigma$ ) de la ecuación de Redlich–Kister para la viscosidad de exceso ( $\Delta\eta$ ) de la mezcla binaria {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (1) + [emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] (2)} en función de la temperatura.

$T, K$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma$
$\Delta\eta, \text{Pa}\cdot\text{s}$						
293,15	$1,72\cdot 10^{-1}$	$-1,18\cdot 10^{-1}$	$-5,92\cdot 10^{-2}$	$3,20\cdot 10^{-2}$	$1,14\cdot 10^{-1}$	0,02
303,15	$9,29\cdot 10^{-2}$	$-6,32\cdot 10^{-2}$	$-2,33\cdot 10^{-2}$	$1,31\cdot 10^{-2}$	$4,46\cdot 10^{-2}$	0,02
313,15	$5,45\cdot 10^{-2}$	$-3,70\cdot 10^{-2}$	$-1,14\cdot 10^{-2}$	$8,87\cdot 10^{-3}$	$2,09\cdot 10^{-2}$	0,02
323,15	$3,34\cdot 10^{-2}$	$-2,31\cdot 10^{-2}$	$-7,02\cdot 10^{-3}$	$1,05\cdot 10^{-2}$	$6,94\cdot 10^{-3}$	0,02
333,15	$2,17\cdot 10^{-2}$	$-1,49\cdot 10^{-2}$	$-3,64\cdot 10^{-3}$	$9,20\cdot 10^{-3}$	$2,79\cdot 10^{-3}$	0,02
343,15	$1,48\cdot 10^{-2}$	$-1,02\cdot 10^{-2}$	$-2,03\cdot 10^{-3}$	$5,80\cdot 10^{-3}$	$1,35\cdot 10^{-3}$	0,02
353,15	$1,04\cdot 10^{-2}$	$-6,95\cdot 10^{-3}$	$-1,79\cdot 10^{-3}$	$4,12\cdot 10^{-3}$	$9,49\cdot 10^{-4}$	0,03

**Tabla 15.** Viscosidad ( $\eta$ ) y viscosidad de exceso ( $\Delta\eta$ ) de la mezcla binaria de líquidos iónicos {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (1) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (2)} en función de la fracción molar de [4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] ( $\phi_1$ ) en la mezcla y la temperatura.

$\phi_1$	$T, K$						
	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15
$\eta, \text{mPa}\cdot\text{s}$							
0,0000	117,43	72,64	48,32	33,94	25,05	18,86	14,74
0,0504	115,88	71,97	47,74	33,31	24,33	18,19	14,19
0,1120	113,91	70,78	46,96	32,82	24,02	18,00	14,02
0,2211	111,05	69,46	45,73	31,69	23,18	17,31	13,49
0,3324	106,55	66,12	43,81	30,64	22,40	16,78	13,10
0,4432	100,99	62,74	41,72	29,24	21,47	16,17	12,63
0,5529	95,07	59,43	39,46	27,56	20,26	15,18	11,86
0,6631	89,13	55,81	37,47	26,46	19,49	14,74	11,58
0,7740	84,50	52,93	35,41	24,95	18,43	13,90	10,85
0,8828	78,95	49,67	33,15	23,39	17,27	13,04	10,28
0,9517	75,33	47,63	31,73	22,36	16,58	12,55	9,89
1,0000	70,61	45,21	30,64	21,79	16,15	12,31	9,75
$\Delta\eta, \text{mPa}\cdot\text{s}$							
0,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,0504	0,80	0,71	0,31	-0,02	-0,28	-0,34	-0,31
0,1120	1,72	1,21	0,62	0,24	-0,03	-0,13	-0,16
0,2211	3,97	2,89	1,32	0,44	0,10	-0,10	-0,15
0,3324	4,68	2,59	1,37	0,74	0,31	0,09	0,02
0,4432	4,31	2,25	1,24	0,68	0,36	0,21	0,10
0,5529	3,52	1,95	0,92	0,34	0,13	-0,06	-0,13
0,6631	2,75	1,36	0,87	0,58	0,34	0,22	0,15
0,7740	3,31	1,52	0,77	0,42	0,27	0,10	-0,03
0,8828	2,85	1,24	0,44	0,18	0,08	-0,04	-0,06
0,9517	2,46	1,10	0,24	-0,02	0,00	-0,08	-0,10
1,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

**Tabla 16.** Parámetros de ajuste ( $A_0, A_1, A_2, A_3, A_4$ ) y desviación estándar ( $\sigma$ ) de la ecuación de Redlich-Kister para la viscosidad de exceso ( $\Delta\eta$ ) de la mezcla binaria {[4bmpy][Tf<sub>2</sub>N] (1) + [emim][CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] (2)} en función de la temperatura.

$T, K$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma$
$\Delta\eta, \text{Pa}\cdot\text{s}$						
293,15	$1,56\cdot 10^{-2}$	$-1,73\cdot 10^{-2}$	$1,24\cdot 10^{-2}$	$4,29\cdot 10^{-2}$	$6,88\cdot 10^{-3}$	0,09
303,15	$8,12\cdot 10^{-3}$	$-1,12\cdot 10^{-2}$	$1,28\cdot 10^{-2}$	$1,79\cdot 10^{-2}$	$-4,10\cdot 10^{-3}$	0,13
313,15	$4,28\cdot 10^{-3}$	$-4,21\cdot 10^{-3}$	$7,95\cdot 10^{-3}$	$4,63\cdot 10^{-3}$	$-9,01\cdot 10^{-3}$	0,11
323,15	$2,15\cdot 10^{-3}$	$-1,47\cdot 10^{-3}$	$5,26\cdot 10^{-3}$	$2,25\cdot 10^{-3}$	$-9,99\cdot 10^{-3}$	0,19
333,15	$1,01\cdot 10^{-3}$	$-5,71\cdot 10^{-4}$	$3,87\cdot 10^{-3}$	$3,42\cdot 10^{-3}$	$-9,75\cdot 10^{-3}$	0,55
343,15	$3,33\cdot 10^{-4}$	$-4,99\cdot 10^{-5}$	$2,77\cdot 10^{-3}$	$2,37\cdot 10^{-3}$	$-9,39\cdot 10^{-3}$	0,80
353,15	$2,83\cdot 10^{-5}$	$-6,23\cdot 10^{-5}$	$1,60\cdot 10^{-3}$	$1,97\cdot 10^{-3}$	$-7,37\cdot 10^{-3}$	1,32





